



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11104493 A**(43) Date of publication of application: **20.04.99**

(51) Int. Cl.

**B01J 23/63****B01D 53/94****B01J 21/16****B01J 23/40****B01J 23/58****B01J 27/185****B01J 29/46****B01J 29/70****B01J 29/76****B01J 29/78****B01J 37/02****F01N 3/28****F01N 3/28**(21) Application number: **09269503**(22) Date of filing: **02.10.97**(71) Applicant: **NISSAN MOTOR CO LTD**(72) Inventor:  
**AKAMA HIROSHI**  
**KANEKO HIROAKI**  
**KAMIJO MOTOHISA**  
**KAMIKUBO MASANORI****(54) CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS AND ITS USE**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To demonstrate the maximum capacities of an NO<sub>x</sub> absorption catalyst and a three components catalyst not only in the initial state but after thermal endurance by arranging a second monolithic catalyst containing a specified amount of a specified component and a third monolithic catalyst containing a specified amount of a specified component in series on the downstream side of exhaust gas.

**SOLUTION:** A noble metal layer and a first monolithic catalyst are arranged on the upstream side of an exhaust

gas flow. On the downstream side of the first monolithic catalyst in the exhaust gas flow is arranged a second monolithic catalyst containing 0.1-0.4 mol per one liter of the monolith catalyst which contains a noble metal component consisting of Pt, Pd, and Rh and consists of an alkali metal, an alkaline earth metal, and a rare earth metal. Moreover, on the downstream side of the second monolithic catalyst in the exhaust gas flow is arranged a third monolithic catalyst containing the noble metal of the second monolithic catalyst and cerium and additionally 0.1 mol or below per one liter of the monolithic catalyst of the component of the second monolithic catalyst.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The 1st catalyst bed containing at least one sort of noble-metals components chosen from the group which changes from platinum, palladium, and a rhodium to the upstream of exhaust gas, At least one sort of noble-metals components chosen from the group which arranges the 1st monolithic catalyst which comes to prepare the layer of a fireproof porosity inorganic compound on this 1st catalyst bed, and changes from platinum, palladium, and a rhodium to the downstream, The 2nd monolithic catalyst which comes to contain at least one sort of components chosen from the group which consists of alkali metal, alkaline earth metal, and a rare earth metal in 0.4 mols or less exceeding monolithic catalyst 1L per 0.1 Mol is arranged. At least one sort of noble-metals components furthermore chosen from the group which changes from platinum, palladium, and a rhodium to the downstream, A cerium is contained. Further Alkali metal, The catalyst for exhaust gas clarification characterized by arranging to a serial the 3rd monolithic catalyst which monolithic-catalyst 1L Hits and comes to contain at least one sort of components chosen from the group which consists of alkaline earth metal and rare earth metals other than a cerium in 0.1 mols or less.

[Claim 2] The 2nd monolithic catalyst is  $1-aBOb$  (the inside of a formula,  $0 < x < 1$ ,  $0 < a < 0.2$ , b: at least one sort of components chosen from the group which consists of the amount of oxygen A= barium calculated from the valence of each element and/or potassium B= cobalt, iron, nickel, and manganese are shown) further  $(La_{1-x}Ax)$ .

The catalyst for exhaust gas clarification according to claim 1 characterized by coming out and containing the multiple oxide expressed.

[Claim 3] Claim 1 characterized by being in within the limits whose average pore diameter of the pore in the range of 1-100nm of the fireproof porosity inorganic compound layer in the 1st monolithic catalyst is 1-10nm, or the catalyst for exhaust gas clarification given in dyadic.

[Claim 4] claims 1-3 characterized by the 1st monolithic catalyst containing at least one or more sorts of components chosen from the group which consists of silicon, aluminum, titanium, magnesium, a zirconium, a cerium, a lanthanum, and barium further -- the catalyst for exhaust gas clarification given [ one of ] in a term.

[Claim 5] The catalyst for exhaust gas clarification according to claim 4 characterized by the 1st catalyst bed containing at least one sort of noble-metals components chosen from the group which consists of the platinum in the 1st monolithic catalyst, palladium, and a rhodium containing at least one or more sorts of components chosen from the group which consists of silicon, aluminum, titanium, magnesium, a zirconium, a cerium, a lanthanum, and barium.

[Claim 6] The catalyst for exhaust gas clarification according to claim 4 characterized by this fireproof porosity inorganic compound layer in the 1st monolithic catalyst containing one or more sorts of components chosen from the group which consists of silicon, aluminum, titanium, magnesium, Lynn, a zirconium, a cerium, a lanthanum, and barium.

[Claim 7] claims 1-6 characterized by including at least one or more sorts of components as which the 2nd monolithic catalyst and/or the 3rd monolithic catalyst of the exhaust gas downstream were further

chosen from the group which consists of silicon, aluminum, titanium, MAGUNEUMU, and a zirconium -- the catalyst for exhaust gas clarification given [ one of ] in a term.

[Claim 8] claims 1-7 to which this fireproof porosity inorganic compound layer in the 1st monolithic catalyst of the exhaust gas upstream is characterized by being crystalline aluminosilicate (zeolite) -- the catalyst for exhaust gas clarification given [ one of ] in a term.

[Claim 9] The catalyst for exhaust gas clarification according to claim 8 characterized by the silica / alumina ratio of crystalline aluminosilicate being 35 or more.

[Claim 10] claims 1-7 to which this fireproof porosity inorganic compound layer in the 1st monolithic catalyst of the exhaust gas upstream is characterized by being a stratified silicate -- the catalyst for exhaust gas clarification given [ one of ] in a term.

[Claim 11] claims 1-10 characterized by containing one or more sorts of components as which this fireproof porosity inorganic compound layer in the 1st monolithic catalyst of the exhaust gas upstream was further chosen from the group which consists of copper, nickel, cobalt, iron, zinc, an indium, a tungsten, manganese, tin, and a gallium -- the catalyst for exhaust gas clarification given [ one of ] in a term.

[Claim 12] the upstream of exhaust gas -- claims 1-11 -- the 1st monolithic catalyst given [ one of ] in a term -- arranging -- the downstream -- claims 1-11 -- the 2nd monolithic catalyst layer top given [ one of ] in a term -- claims 1-11 -- the [ which prepares the 3rd monolithic catalyst layer given / one of / in a term, and changes ] -- the catalyst for exhaust gas clarification characterized by arranging 2' monolithic catalyst to a serial.

[Claim 13] claims 1-12 -- the operation of the catalyst for exhaust gas clarification characterized by an air-fuel ratio using the catalyst for exhaust gas clarification given [ one of ] in a term for 11 or more internal combustion engines.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the catalyst for exhaust gas clarification which can purify efficiently the exhaust gas from internal combustion engines, such as an automobile, also under a hyperoxia ambient atmosphere, and its operation about the catalyst for exhaust gas clarification, and its operation.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the approach using the three way component catalyst which uses the alumina (aluminum  $2O_3$ ) containing various components, such as noble-metals components, such as platinum, palladium, and a rhodium, and a cerium, a lanthanum, and barium, as a principal component as an approach of purifying the exhaust gas discharged by internal combustion engines, such as an automobile, has spread widely. This approach demonstrates high clarification effectiveness only to exhaust gas when an internal combustion engine is operated near the theoretical air fuel ratio.

[0003] The internal combustion engine which operates on the other hand on air-fuel ratio conditions (Lean) higher than theoretical air fuel ratio (SUTOIKI) from a viewpoint of the improvement in fuel consumption and a discharge cutback of carbon dioxides is beginning to spread. As compared with the exhaust gas from the conventional internal combustion engine which operates only near the theoretical air fuel ratio, the content of oxygen is high, and the exhaust gas from such an internal combustion engine is nitrogen oxides ( $NO_x$ ) with the conventional three way component catalyst method because of this excess oxygen. There was a flume trouble that clarification became imperfection. Therefore, the range operated on the Lean conditions was restricted and the effectiveness of the improvement in fuel consumption and the carbon-dioxide-emissions cutback which are expected was not enough. Therefore, it is  $NO_x$  also at the Lean conditions of hyperoxia. The exhaust gas clarification approach excellent in clarification effectiveness is desired.

[0004] It is  $NO_x$  efficiently also at such a background to the Lean conditions. Many catalysts to purify are proposed until now and it is  $NO_x$ . It is divided roughly into two kinds of approaches as follows as the clarification approach. One to inorganic compounds, such as an alumina, a silica, and a zeolite, copper (Cu), The catalyst which supported various kinds of active metal components, such as cobalt (Co), silver (Ag), an indium (In), and platinum (Pt), is used. It is  $NO_x$ , using the hydrocarbon in exhaust gas as a reducing agent. It is the approach ( $NO_x$  by the hydrocarbon "selection reduction" is called the selection reduction catharsis and the following) of carrying out reduction clarification. Another to an alumina (aluminum  $2O_3$ ) Platinum (Pt), The catalyst which supported comparatively many alkaline earth components, such as barium (Ba) and a lanthanum (La), and rare earth components (=  $NO_x$  absorber) is used, and it is  $NO_x$  in the Lean region. It absorbs and is  $NO_x$  at the time of SUTOIKI. While emitting It is the approach ( $NO_x$  absorption reduction catharsis) of purifying it with a three way component catalyst. (For example, JP,5-168860,A etc.) .

[0005] The conventional  $NO_x$  A selection reduction catalyst is  $NO_x$  for processing like clarification of

the exhaust gas from an automobile internal combustion engine with the catalyst of the size to which very a lot of gas was restricted. Clarification effectiveness is insufficient. Moreover, it is especially NOx. In Cu-zeolitic catalyst with the high rate of clarification, it cannot say that thermal resistance is enough (for example, JP,63-100919,A etc.), and the actual condition has not yet resulted in utilization. [0006] On the other hand, it is the latter NOx. An absorption reduction clarification catalyst is NOx of a catalyst if a long duration activity is carried out on the Lean conditions. Absorbed NOx by shifting an internal combustion engine to the operation mode in SUTOIKI conditions or air-fuel ratio conditions with more many (rich) reduction components periodically, since an absorbed amount is saturated The actuation made to emit is needed. Although concomitant use with a three way component catalyst is needed in order to purify emitted NOx at this time, it has big effect on the clarification engine performance depending on how with a three way component catalyst to combine.

[0007] For example, a three way component catalyst is arranged to the upstream of exhaust gas, and it is NOx. If the catalyst containing an absorber is arranged to the downstream of exhaust gas, it sets at the time of SUTOIKI and is NOx. It will be emitted having not purified. Moreover, they are a three way component catalyst and NOx to one honeycomb-like monolith support. It also sets, when mixed support of the absorber is carried out, and it is the bleedoff NOx in the time of SUTOIKI. Clarification serves as imperfection. Then, it is NOx to the exhaust gas upstream. It is NOx to the catalyst which arranges a three way component catalyst for the catalyst containing an absorber to the downstream, and the lower layer of one honeycomb-like monolith support. It is NOx by considering as the catalyst which coated the absorber and formed the three way component catalyst in the surface. NOx emitted from an absorber It can be efficient and can purify now.

[0008] However, such bleedoff NOx It is NOx also in the combination of the catalyst in consideration of clarification. There is a trouble that an absorbed amount is inadequate and the endurance ability at the time of carrying out a long duration activity runs short, and they are a noble-metals component and NOx to it. The amount of an absorber is made to increase substantially or reservation of a requirement is supported by enlarging catalyst size. Then, a compact and NOx It is efficient NOx even if it treats neither an absorber nor the amount of noble-metals components. Anxious for the catalyst system of the low cost which can be purified.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It also sets under lean atmosphere and the object of this invention according to claim 1 to 12 is NOx not only an initial state but after heat durability. It is in offering the exhaust gas clarification catalyst which can carry out the maximum exertion of the capacity of an absorption catalyst and a three way component catalyst.

[0010] Moreover, the object of invention according to claim 13 is the NOx of the catalyst for exhaust gas clarification of this invention. A cleaning effect is to offer the operation of the catalyst for exhaust gas clarification which can be discovered especially effectively.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The 1st catalyst bed containing at least one sort of noble-metals components chosen from the group to which the catalyst for exhaust gas clarification according to claim 1 changes from platinum, palladium, and a rhodium to the upstream of exhaust gas, At least one sort of noble-metals components chosen from the group which arranges the 1st monolithic catalyst which comes to prepare the layer of a fireproof porosity inorganic compound on this 1st catalyst bed, and changes from platinum, palladium, and a rhodium to the downstream, The 2nd monolithic catalyst which comes to contain at least one sort of components chosen from the group which consists of alkali metal, alkaline earth metal, and a rare earth metal in 0.4 mols or less exceeding monolithic catalyst 1L per 0.1 Mol is arranged. At least one sort of noble-metals components and the cerium which were furthermore chosen from the group which changes from platinum, palladium, and a rhodium to the downstream are contained. Furthermore, it is characterized by arranging to a serial the 3rd monolithic catalyst which monolithic-catalyst 1L Hits and comes to contain at least one sort of components chosen from the group which consists of alkali metal, alkaline earth metal, and a rare earth metal in 0.1 mols or less.

[0012] For the catalyst for exhaust gas clarification according to claim 2, the 2nd monolithic catalyst according to claim 1 is 1-aBOb (the inside of a formula,  $0 < x < 1$ ,  $0 < a < 0.2$ , b: at least one sort of components chosen from the group which consists of the amount of oxygen A= barium calculated from the valence of each element and/or potassium B= cobalt, iron, nickel, and manganese are shown) further (La $_{1-x}$  A $_x$ ).

It is characterized by coming out and containing the multiple oxide expressed.

[0013] The catalyst for exhaust gas clarification according to claim 3 is characterized by being within the limits whose average pore diameter of the pore in the range of 1-100nm of the fireproof porosity inorganic compound layer in the 1st monolithic catalyst according to claim 1 or 2 is 1-10nm.

[0014] the catalyst for exhaust gas clarification according to claim 4 -- claims 1-3 -- the 1st monolithic catalyst given [ one of ] in a term is characterized by including at least one or more sorts of components further chosen from the group which consists of silicon, aluminum, titanium, magnesium, a zirconium, a cerium, a lanthanum, and barium.

[0015] The catalyst for exhaust gas clarification according to claim 5 is characterized by the 1st catalyst bed containing at least one sort of noble-metals components chosen from the group which consists of the platinum in the 1st monolithic catalyst according to claim 4, palladium, and a rhodium containing at least one or more sorts of components chosen from the group which consists of silicon, aluminum, titanium, magnesium, a zirconium, a cerium, a lanthanum, and barium.

[0016] The catalyst for exhaust gas clarification according to claim 6 is characterized by this fireproof porosity inorganic compound layer in the 1st monolithic catalyst according to claim 4 containing one or more sorts of components chosen from the group which consists of silicon, aluminum, titanium, magnesium, a zirconium, a cerium, a lanthanum, and barium.

[0017] the catalyst for exhaust gas clarification according to claim 7 -- claims 1-6 -- the 2nd monolithic catalyst of the above and/or the 3rd monolithic catalyst of the exhaust gas downstream given [ one of ] in a term are characterized by including at least one or more sorts of components further chosen from the group which consists of silicon, aluminum, titanium, MAGNESEUM, a zirconium, a cerium, a lanthanum, barium, and a potassium.

[0018] the catalyst for exhaust gas clarification according to claim 8 -- claims 1-7 -- this fireproof porosity inorganic compound layer in the 1st monolithic catalyst of the exhaust gas upstream given [ one of ] in a term is characterized by being crystalline aluminosilicate (zeolite).

[0019] The catalyst for exhaust gas clarification according to claim 9 is characterized by the silica / alumina ratio of crystalline aluminosilicate according to claim 8 being 35 or more.

[0020] the catalyst for exhaust gas clarification according to claim 10 -- claims 1-7 -- this fireproof porosity inorganic compound layer in the 1st monolithic catalyst of the exhaust gas upstream given [ one of ] in a term is characterized by being a stratified silicate.

[0021] the catalyst for exhaust gas clarification according to claim 11 -- claims 1-10 -- this fireproof porosity inorganic compound layer in the 1st monolithic catalyst of the exhaust gas upstream given [ one of ] in a term is characterized by containing one or more sorts of components further chosen from the group which consists of copper, nickel, cobalt, iron, zinc, an indium, a tungsten, manganese, tin, and a gallium.

[0022] the catalyst for exhaust gas clarification according to claim 12 -- the upstream of exhaust gas -- claims 1-11 -- the 1st monolithic catalyst given [ one of ] in a term -- the downstream -- claims 1-11 -- the 2nd monolithic catalyst layer top given [ one of ] in a term -- claims 1-11 -- the [ which prepares the 3rd monolithic catalyst layer given / one of / in a term, and changes ] -- it is characterized by arranging 2' monolithic catalyst to a serial.

[0023] the catalyst for exhaust gas clarification according to claim 13 -- claims 1-12 -- it is characterized by an air-fuel ratio using the catalyst for exhaust gas clarification given [ one of ] in a term for 11 or more internal combustion engines.

[0024]

[Embodiment of the Invention] In this invention, the 1st catalyst bed containing at least one sort of noble-metals components chosen from the group which changes from platinum (Pt), palladium (Pd), and

a rhodium (Rh) to the upstream of exhaust gas flow, and the 1st monolithic catalyst which comes to prepare the layer of a fireproof porosity inorganic compound on the 1st catalyst bed are allotted.

[0025] At least one sort of noble metals chosen from the group which consists of Pt, Pd, and Rh are contained in the 1st catalyst bed in the 1st monolithic catalyst. For example, the various combination of Pt, Rh, Pd and Rh, Pd, etc. is possible. The content of said noble metals is NO<sub>x</sub>. Especially if absorbing power and the three way component catalyst engine performance are fully obtained, it will not be limited, but if fewer than 0.1g, even if the engine performance of 3 sufficient yuan will not be obtained but it will use it mostly from 10g, as for the significant improvement in a property, per [ which are not seen / of a point to this invention / catalyst 1L for exhaust gas clarification / 0.1-10g ] are desirable.

[0026] Moreover, it comes to prepare the layer of a fireproof porosity inorganic compound at the 1st monolithic catalyst on said 1st catalyst bed.

[0027] Especially as a fireproof porosity inorganic compound, crystalline aluminosilicate (zeolite) or a stratified silicate is desirable. As a zeolite, a MFI mold zeolite, Y mold zeolite, mordenite, a ferrierite, beta mold zeolite, etc. are desirable. In order to raise thermal resistance, the zeolite or stratified silicate which added rare earth elements, a zirconia, etc. may be used. When an operation of the 1st catalyst bed will be too strong, and effectiveness will not be acquired, if there is less amount of a zeolite or the stratified silicate used than per [ 1st monolithic catalyst 1L ] and 50g, but it is mostly used for reverse from 300g, an operation of the 1st catalyst bed is no longer demonstrated, and since it is disadvantage also in respect of pressure loss, it is desirable that they are 50-300g.

[0028] Moreover, it is desirable that it is in within the limits whose average pore diameter in the range of 1-100nm of the fireproof porosity inorganic compound layer in the 1st monolithic catalyst is 1-10nm suitably.

[0029] By considering as such an average pore diameter, a molecule sieve operation of HC component to the 1st catalyst bed by the fireproof porosity inorganic compound layer will become suitable, the function of alternative oxidation clearance of the reducibility gas (HC, CO) of the 1st monolithic catalyst is reinforced, and bigger effectiveness is acquired. If oxidation reaction of HC by the 1st catalyst bed is controlled too much in less than 1nm, effectiveness is no longer acquired and it exceeds 10nm conversely, oxidation reaction of HC progresses too much and it is not effective in this case, either.

[0030] Moreover, it is desirable that it is 35 or more, and if a silica / alumina ratio becomes less than 35, the silica / alumina ratio of a zeolite cannot secure good thermal resistance, and is not desirable.

[0031] In the 1st monolithic catalyst of the above, further Silicon (Si) aluminum (aluminum), Titanium (Ti), magnesium (Mg), a zirconium (Zr), a cerium (Ce), It is desirable that at least one or more sorts of components chosen from the group which consists of a lanthanum (La) and barium (Ba) are contained, and it is desirable to be contained in the 1st catalyst bed containing at least one sort of noble-metals components chosen from the group which consists of Pt, Pd, and Rh in the 1st monolithic catalyst especially.

[0032] If this component is made to contain in the 1st monolithic catalyst, since the oxidizing power of the reducing gas component (HC, CO) by the noble-metals component will be rationalized, it is desirable. By making at least one sort of noble-metals components chosen as the 1st catalyst bed from the group which consists of Pt, Pd, and Rh contain, oxidizing power is given and the NO<sub>x</sub> absorption of a latter-part catalyst is promoted by removing an excessive reducing gas component by lean atmosphere.

[0033] Per [ monolithic catalyst 1L / 0.3-1.5g ] are desirable, and the amount can demonstrate required oxidizing power with it being this within the limits.

[0034] Or it is desirable that the fireproof porosity inorganic compound layer in the 1st monolithic catalyst contains at least one or more sorts of components chosen from the group which consists of Above Si, aluminum, Ti, Mg, P, Zr, Ce, La, and Ba, and it is advantageous when raising the thermal resistance of this inorganic compound layer by making a fireproof porosity inorganic compound layer contain this component.

[0035] The amount does not have an adverse effect on pore distribution of this inorganic compound layer as per [ monolithic catalyst 1L / 0.4-20g ] are desirable and it is this within the limits.

[0036] Furthermore, the fireproof porosity inorganic compound layer in the 1st monolithic catalyst is NO<sub>x</sub> in Lean exhaust gas by it being desirable to contain one or more sorts of components chosen from the group which consists of Cu, nickel, Co, Fe, Zn, In, W, Mn, Sn, and Ga, and making a fireproof porosity inorganic compound layer contain this component. Since the function to purify is also added, higher clarification effectiveness is realizable.

[0037] The amount does not have an adverse effect on the thermal resistance of this inorganic compound layer as per [ monolithic catalyst 1L / 6-16g ] are desirable and it is this range.

[0038] The layer of a fireproof porosity inorganic compound is prepared among the 1st monolithic catalyst on the 1st catalyst bed containing at least one sort of noble-metals components chosen from the group which consists of Pt, Pd, and Rh which have the function of a three way component catalyst. NO<sub>x</sub> of an absorber [ in / by considering as the two-layer structure of such arrangement, the molecular-sieving operation over the hydrocarbons in exhaust gas will be added to especially a three way component catalyst, and / a latter-part catalyst ] The property which makes a very convenient exhaust gas presentation to absorption and a three way component catalyst operation is acquired.

[0039] The 2nd monolithic catalyst which comes to contain at least one sort of components chosen from the group which consists of alkali metal, alkaline earth metal, and a rare earth metal in 0.4 mols or less exceeding monolithic catalyst 1L per 0.1 Mol is allotted to exhaust gas flow, including at least one sort of noble-metals components chosen from the group which changes from Pt, Pd, and Rh to the downstream of the 1st monolithic catalyst of the above.

[0040] In the 2nd monolithic catalyst, at least one sort of noble metals chosen from the group which consists of Pt, Pd, and Rh are contained. For example, the various combination of Pt, Pd, Rh and Pt, Rh, etc. is possible. The content of said noble metals is NO<sub>x</sub>. Especially if absorbing power and the three way component catalyst engine performance are fully obtained, it will not be limited, but if fewer than 0.1g, even if the engine performance of 3 sufficient yuan will not be obtained but it will use it mostly from 10g, as for the significant improvement in a property, per [ which are not seen / monolithic catalyst 1 from point L / 0.1-10g ] are desirable.

[0041] Moreover, in the 2nd monolithic catalyst, at least one sort of noble-metals components chosen from the group which consists of alkali metal, alkaline earth metal, and a rare earth metal are contained in 0.4 mols or less exceeding monolithic catalyst 1L per 0.1 Mol. As an alkali metal, a potassium, a lithium, and sodium can be used as an alkaline earth metal, and barium, strontium, calcium, and magnesium can use Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, and Sm as a rare earth metal.

[0042] The amount is NO<sub>x</sub> in case of 0.1 mols or less of monolithic catalyst 1L hits. Since the significant improvement effectiveness in an absorbed amount is not acquired even if an absorbed amount becomes inadequate and it exceeds 0.4 mols, the range of 0.4 mols or less is suitable exceeding 0.1 mols.

[0043] Moreover, in the 2nd monolithic catalyst, it is the next general formula (La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>)<sub>1-a</sub>BO<sub>b</sub> (the inside of a formula, 0 < x < 1, 0 < a < 0.2, b: at least one sort of components chosen from the group which consists of the amount of oxygen A = barium calculated from the valence of each element and/or potassium B = cobalt, iron, nickel, and manganese are shown) suitably.

It comes out and the conjugated compound expressed is contained.

[0044] A rare earth metal, alkali metal and/or alkaline earth metal, and at least one sort of transition metals are contained in the above-mentioned multiple oxide. as a rare earth metal -- a lanthanum -- as alkali metal -- a potassium -- as an alkaline earth metal -- barium -- moreover, as transition metals, iron, cobalt, nickel, and manganese can use it suitably.

[0045] A multiple oxide like such an above-mentioned perovskite mold oxide produces an oxygen deficiency, minds this generated oxygen deficiency, and is NO<sub>x</sub>. Adsorption becomes easy, and it sets to lean atmosphere, and is NO<sub>x</sub>. By using the property of absorbing, it is NO<sub>x</sub>. It is possible to raise the clarification engine performance.

[0046] Moreover, the above-mentioned perovskite mold oxide may cause the alumina system oxide and solid phase reaction in a catalyst constituent, and activity may deactivate. In order to control this, there are an approach of carrying out the precoat of the lanthanum etc. to alumina system oxide and an



approach using an ingredient with small reactivity with perovskite like a zirconia. On the other hand, by making A site of perovskite mold oxide suffer a loss slightly from stoichiometry like this invention, the solid phase reaction between other oxide (alumina etc.) which touches perovskite mold oxide was controlled, and it became possible to raise thermal stability.

[0047] The amount of permutations of A site is  $\text{NO}_x$ , although it is especially  $0 < x < 1$  and is not limited. Especially in order to fully obtain absorptance, it is desirable that it is  $0.2 \leq x < 1$ .

[0048] Since the value of a stops constituting a single-phase perovskite structure when 0.2 is exceeded, it is desirable that it is  $0 < a < 0.2$ .

[0049] Moreover, the above-mentioned multiple oxide, especially a partial permutation perovskite oxide are  $\text{NO}_x$  under lean atmosphere in the amount of partial permutations. Although the engine performance to absorb is made to discover, the absorber style is  $\text{NO}_x$  in a gaseous phase. It is  $\text{NO}_2$  on a multiple oxide. It oxidizes and it is thought that it is absorbed in a nitric-acid radical or the condition near it near the barium on the front face of a multiple oxide and/or the potassium. Therefore, it is  $\text{NO}_x$  under lean atmosphere. The presentation of the multiple oxide for absorbing effectively contains the barium and/or the potassium which can manufacture a nitrate easily, and is  $\text{NO}_x$  further.  $\text{NO}_2$  It is important to contain an oxidizable transition-metals element.

[0050] When these all that are contained in a catalyst have compound-ized each configuration element of this multiple oxide, the above-mentioned operation is demonstrated to the maximum extent, but even when at least a part can form complex, the above-mentioned operation can fully be acquired. Each configuration element of this multiple oxide can exist as a multiple oxide, without dissociating as a separate oxide also after heat durability, and this can be checked for example, by X diffraction measurement.

[0051] The 2nd monolithic catalyst is  $\text{NO}_x$  which is not obtained if respectively independent by making said noble metals and a multiple oxide live together. It is possible to acquire a cleaning effect. Namely,  $\text{NO}_x$  by the multiple oxide in the 2nd monolithic catalyst when an exhaust gas ambient atmosphere becomes Lean By absorption, it is high  $\text{NO}_x$ . The clarification engine performance is obtained.  $\text{NO}_x$  of this multiple oxide If it absorbs and an exhaust gas ambient atmosphere changes from Lean to SUTOIKI, it is this multiple oxide to  $\text{NO}_x$ . It is emitted and is high  $\text{NO}_x$ . The clarification engine performance is obtained. Outstanding  $\text{NO}_x$  which is not obtained only by mixing the independent object of each component which constitutes this multiple oxide The clarification engine performance is obtained.

[0052] Thus, since perovskite type structure with few A site rates is taken, it also sets after heat durability, and this multiple oxide is high  $\text{NO}_x$ . It has absorption and solid phase reaction with other components can be avoided.

[0053] Furthermore, to exhaust air flow, at least one sort of noble metals chosen from the group which changes from Pt, Pd, and Rh to the downstream of the 2nd monolithic catalyst, and a cerium are contained, and the 3rd monolithic catalyst which contains at least one sort of components chosen from the group which consists of alkali metal, alkaline earth metal, and rare earth metals other than a cerium further in the range of 0.1 mols or less of monolithic catalyst 1L hits is arranged.

[0054] In the 3rd monolithic catalyst, at least one sort of noble metals chosen from the group which consists of Pt, Pd, and Rh are contained. For example, the various combination of Pt, Rh, Pd and Rh, Pd, etc. is possible. The content of said noble metals is  $\text{NO}_x$ . Especially if absorbing power and the three way component catalyst engine performance are fully obtained, it will not be limited, but if fewer than 0.1g, even if the engine performance of 3 sufficient yuan will not be obtained but it will use it mostly from 10g, as for the significant improvement in a property, per [ which are not seen / monolithic catalyst 1 from point L / 0.1-10g ] are desirable.

[0055] Moreover, by making a cerium contain in the 3rd monolithic catalyst, the so-called oxygen storage ability is given and it becomes possible to demonstrate the high rate of clarification in a broader A/F window. Per [ monolithic catalyst 1L / 10-100g ] are usually suitable for the content of a cerium as cerium oxide.

[0056] At least one sort of components chosen from the group which consists of the alkali metal

furthermore contained in the 3rd monolithic catalyst, alkaline earth metal, and rare earth metals other than a cerium are contained in the range of 0.1 mols or less of monolithic catalyst 1L hits. At least one sort of components chosen from the group which consists of the alkali metal concerned, alkaline earth metal, and rare earth metals other than a cerium are effective in the consolidation of the oxygen storage ability of a cerium. As an alkali metal, barium, calcium, strontium, and magnesium are used as a potassium, a lithium, caesium, and an alkaline earth metal, and Y and La are suitably used as a rare earth metal.

[0057] The amount needs to be 0.1 mols or less of monolithic catalyst 1L hits. If it exceeds 0.1 mols, it is the desorption NOx from the 2nd monolithic catalyst of the upstream. The adverse effect of it becoming impossible to be unable to process etc. arises.

[0058] Moreover, as for the 2nd monolithic catalyst and/or the 3rd monolithic catalyst of the exhaust gas downstream, it is desirable that at least one sort chosen from the group which consists of Si, aluminum, Ti, Mg, and Zr is included, and its thermal stability of an active ingredient improves by making the 2nd monolithic catalyst and/or the 3rd monolithic catalyst contain this component.

[0059] The heat-resistant improvement effectiveness as opposed to [ that per / monolithic catalyst 1L / 5-40g / are desirable as for the amount, and it is this range ] an active ingredient is acquired.

[0060] Moreover, this invention arranges the 1st monolithic catalyst of the above, the 2nd monolithic catalyst, and the 3rd monolithic catalyst from the upstream to a serial to the downstream to exhaust air flow. This is set to this invention. A noble-metals component and alkali metal, such as K, Ba, and La, The catalyst which supported alkaline earth metal and a rare earth metal component (=NOx absorber) is used, and it is NOx in the Lean region. It absorbs and is NOx at the time of SUTOIKI. While emitting NOx which purifies it with a three way component catalyst It is an absorption reduction clarification catalyst and is NOx at the time of Lean. On the occasion of absorption, the direction with few reducing gas components is advantageous, and it is NOx in the time of SUTOIKI to reverse. It is because a reducing gas component is needed in the case of bleedoff and clarification.

[0061] Therefore, at this invention, it is NOx. By arranging the 1st monolithic catalyst ahead of the system (the 2nd monolithic catalyst, the 3rd monolithic catalyst) of an absorption catalyst and a three way component catalyst, it is NOx. The clarification function is reinforced remarkably. That is, the 1st monolithic catalyst of the preceding paragraph is NOx of a latter NOx absorber by carrying out oxidation clearance of the reducibility gas constituents (HC, CO) at the time of Lean. Absorption is promoted and it is NOx. An absorbed amount is made to increase. On the other hand, it is back NOx, without carrying out oxidation clearance of the reducibility gas constituents (especially HC component) at the time of SUTOIKI. Since it is sendable into the system of an absorption catalyst and a three way component catalyst, it is NOx. Bleedoff and clarification advance smoothly. It arranges to the exhaust gas upstream by making into the 1st monolithic catalyst the catalyst which it oxidizes only at the time of the Lean conditions with much oxygen, and does not oxidize reducibility gas constituents on SUTOIKI conditions with little oxygen. If the usual three way component catalyst is used as the 1st monolithic catalyst, in order to carry out oxidation clearance of the reducibility gas constituents (hydrocarbons, carbon monoxide) with a well head not only on the Lean conditions but on SUTOIKI conditions here, it is an opposite effect rather and is not desirable.

[0062] other catalysts of this invention -- the upstream of exhaust gas -- the 1st monolithic catalyst -- arranging -- the downstream -- the above-mentioned 2nd monolithic catalyst layer top -- the 3rd above-mentioned catalyst bed of the 3rd monolith -- preparing -- the -- it has the arrangement used as 2' monolithic catalyst layer. Miniaturization of a catalyst can be attained by considering as such catalyst arrangement, maintaining the above-mentioned function.

[0063] An air-fuel ratio can use especially the catalyst for exhaust gas clarification of above-mentioned this invention for 11 or more internal combustion engines. By considering as such operation, it is NOx. The cycle of absorption and bleedoff is materialized very effectively, and it is NOx especially with sufficient effectiveness. Clarification becomes possible.

[0064] Although it can be used combining a nitrate, a carbonate, ammonium salt, acetate, a halogenide, an oxide, etc. as a noble-metals raw material compound for catalyst preparation used for this invention,

it is desirable to use a water-soluble salt especially from a viewpoint which raises the catalyst engine performance. Unless it is not limited to an approach special as a method of supporting noble metals but is accompanied by the remarkable maldistribution of a component, various approaches, such as a well-known evaporation-to-dryness method, settling, an impregnation method, and an ion-exchange method, can be used. To support to a zeolite, the point of dispersibility reservation of noble metals to an ion-exchange method is especially desirable.

[0065] The multiple oxide used for this invention mixes a nitrate, acetate, or a carbonate of each configuration element of a multiple oxide etc. to the presentation ratio of the multiple oxide for which it asks, and after it carries out temporary baking, it grinds it. The nitrate, the acetate, or the carbonate of the solid phase reaction which carries out heat treatment baking, and each configuration element of a multiple oxide, the need after mixing a hydrochloride, citrate, etc. to the presentation ratio of the multiple oxide for which it asks and dissolving in water -- responding --  $\text{NH}_4\text{OH}$  and  $\text{NH}_3\text{CO}_3$  etc. -- it can prepare by well-known approaches, such as a coprecipitation method which trickles an alkali solution, is made to dry after generating and filtering precipitate, and is calcinated. By this approach, a part of each component [ at least ] which constitutes a multiple oxide can be compound-ized.

[0066] They are the strontium which may contain the impurity of a minute amount in the charge of the catalyst preparation lysogen used by this invention as long as it is not the amount which bars the above-mentioned operation, for example, is contained in barium, the lanthanum contained in a cerium, neodium, samarium, etc.

[0067] Thus, the catalyst for exhaust gas clarification of this invention can be acquired by pulverizing the catalyst used for this invention obtained respectively, considering as a slurry, carrying out a coat to catalyst support, and calcinating at the temperature of 400-900 degrees C.

[0068] Honeycomb support, metal support, etc. which have the monolith structure which can use it, choosing suitably from well-known catalyst support as catalyst support for example, which consists of a fireproof ingredient are mentioned. Although many things of quality of cordierite, such as a ceramic, are used generally [ although not restricted / it is desirable to usually use it in a honeycomb configuration, and ] as this honeycomb material, especially the configuration of this catalyst support is possible also for using the honeycomb which consists of metallic materials, such as ferrite system stainless steel, and may fabricate the catalyst powder itself in a honeycomb configuration further. By making the configuration of a catalyst into the shape of a honeycomb, since the catalyst area of a catalyst and exhaust gas becomes large and pressure loss is also suppressed, when using as an object for automobiles etc., it is very advantageous.

[0069]

[Example] Hereafter, this invention is not limited by this although this invention is further explained in full detail by a following example and the following example of a comparison.

Pd / activated-alumina powder of the 2.4 % of the weight of the amounts of Pd support (powder A) were obtained by the impregnation method using the preparation palladium nitrate water solution of the catalyst powder for the example 1(1) 1st-2nd monolithic catalyst. Similarly, Rh / activated-alumina powder of the 1.8 % of the weight of the amounts of Rh support (powder B) were obtained by the impregnation method using a nitric-acid rhodium water solution.

[0070] Stirring well a cerium nitrate and the mixed water solution of a zirconium nitrate, ammonia was dropped and cerium-zirconic acid ghost powder was obtained with the coprecipitation method. the atomic ratio of the cerium in this mixed oxide, and a zirconium -- a cerium / zirconium = -- it was about 8/2. Pd was supported by the impregnation method which used the palladium nitrate water solution for this mixed oxide powder, and Pd / cerium-zirconic acid ghost powder of the 2.2 % of the weight of the amounts of Pd support (powder C) were obtained.

[0071] After adding a carbonic acid lanthanum and barium-carbonate \*\*\*\* cobalt carbonate in the citric-acid water solution and drying in it, the multiple oxide powder (powder D) of lanthanum / barium / cobalt = 2.0/2.0/5.0 was obtained by baking at 700 degrees C.

[0072] The silica / alumina ratio added the H mold beta zeolite of about 60 to the water solution of 0.25-N copper nitrate, stirred for about 2 hours, and, subsequently carried out solid liquid separation by

filtration. This actuation was repeated 3 times and ion exchange water often washed the zeolite cake after filtration. After drying the obtained solid content at 120 degrees C one whole day and night, it calcinated at 750 degrees C for 2 hours using the electric furnace, and the Cu-beta zeolite powder (powder E) whose amount of Cu support is 2.4 % of the weight was obtained.

[0073] (2) preparation powder A:powder C: of the 1st monolithic catalyst -- the rate of boehmite alumina powder =6:4:0.5 (weight ratio) -- mixing -- the water of this and this weight -- in addition, it supplied to the magnetic ball mill pot, and ground using the vibration mill, and the slurry whose percentage of solid content is 50 percent was obtained. After making this slurry adhere to the nature honeycomb of cordierite-like monolith support of 0.24L which has about 400 passage per 1 square inch cross section, the surplus slurry in a honeycomb cel was blown away by the compressed air, and the 1st quart layer was made to form by calcinating at 500 degrees C after desiccation. The amount of coats of this coat layer was 55 g/L.

[0074] After this honeycomb object was immersed in the boehmite alumina slurry of nitric-acid acidity, the surplus slurry in a honeycomb cel was blown away by raising and the compressed air, and the 2nd quart layer was made to form by calcinating at 400 degrees C after desiccation. The amount of coats of this coat layer was 10 g/L.

[0075] To Powder E, after mixing a boehmite alumina and water at a rate of powder E:boehmite alumina:water =9:1:13 (weight ratio), it supplied to the magnetic ball mill pot, and ground using the vibration mill, and the slurry whose percentage of solid content is about 40 percent was obtained. After making this slurry adhere to the two-layer coat honeycomb object acquired above, the surplus slurry in a honeycomb cel was blown away by the compressed air, and the 3rd quart layer was made to form by calcinating at 400 degrees C after desiccation. The amount of coats of this coat layer was 205 g/L. When pore distribution of this 3rd quart layer was investigated, it had the pore distribution which shows a comparatively sharp single peak to 3.0nm. The acquired catalyst [1] was used as the 1st monolithic catalyst.

[0076] (3) the [ for the latter parts ] -- preparation powder C:powder D: of 2' monolithic catalyst -- the rate of boehmite alumina powder =6:4:0.5 (weight ratio) -- mixing -- the water of this and this weight -- in addition, it supplied to the magnetic ball mill pot, and ground using the vibration mill, and the slurry whose percentage of solid content is 50 percent was obtained. After making this slurry adhere to the nature honeycomb of cordierite-like monolith support with about 400 passage per 1 square inch cross section of 0.5L, the surplus slurry in a honeycomb cel was blown away by the compressed air, and the 1st quart layer was made to form by calcinating at 500 degrees C after desiccation. The amount of coats of this coat layer was 110 g/L.

[0077] next, the rate of powder A:powder B:powder C:boehmite alumina powder:barium-carbonate powder =7:1.8:3:0.2:2 (weight ratio) -- mixing -- the nitric-acid acidity water of this and this weight -- in addition, it supplied to the magnetic ball mill pot, and ground using the vibration mill, and the slurry whose percentage of solid content is 50 percent was obtained. After making this slurry adhere on the above-mentioned 1st quart layer, the surplus slurry in a honeycomb cel was blown away by the compressed air, and the 2nd quart layer was made to form by calcinating at 500 degrees C after desiccation. The amount of coats of the 2nd quart layer was 125 g/L. the acquired catalyst [A] -- the -- it used as a 2' monolithic catalyst.

[0078] The serial was equipped with the catalyst [1] and the catalyst [A] into the same catalytic converter, and the tandem-die catalyst system (1A) of 0.24L+0.5L was obtained.

[0079] The tandem-die catalyst system (2A) was obtained like the example 1 except having transposed to the H mold beta zeolite which calcinated the Cu-beta zeolite powder (E powder) in example 2 example 1 at 750 degrees C for 2 hours. When pore distribution of the 3rd quart layer of the 1st monolithic catalyst was investigated, it had the pore distribution which shows a comparatively sharp single peak to 2.8nm.

[0080] The tandem-die catalyst system (3A) was obtained like the example 1 except having transposed to the H mold MFI zeolite (a silica / alumina ratio 48 [ about ]) which calcinated the Cu-beta zeolite powder (E powder) in example 3 example 1 at 700 degrees C for 3 hours. When pore distribution of the

3rd quart layer of the 1st monolithic catalyst was investigated, it had the pore distribution which shows a comparatively sharp single peak to 2.2nm.

[0081] On the occasion of preparation of the 1st monolithic catalyst of example 4 example 1, Cu-beta zeolite powder (E powder) was transposed to the mixture (700-degree-C 2-hour burned product) of the KENIYAAITO powder which is a kind of a stratified silicate, and titania powder, and the tandem-die catalyst system (4A) was obtained like the example 1 on the occasion of slurry preparation for the 3rd quart layers except having transposed the boehmite alumina to the silica sol. When pore distribution of the 3rd quart layer of the 1st monolithic catalyst was investigated, it had the pore distribution which shows the peak of broadcloth comparatively to the range of 3-5nm.

[0082] The tandem-die catalyst system (5A) was obtained like the example 1 except having transposed the Cu-beta zeolite powder (E powder) in example 5 example 1 to aluminium phosphate powder. When pore distribution of the 3rd quart layer of the 1st monolithic catalyst was investigated, it had the pore distribution which shows a single comparatively broadcloth peak to 4-7nm.

[0083] Tandem-die catalyst system (6A) - (15A) was obtained like the example 1 except having transposed Cu-beta zeolite powder (E powder) to the Co-beta zeolite powder obtained similarly, nickel-beta zeolite powder, Fe-beta zeolite powder, Zn-beta zeolite powder, In-beta zeolite powder, W-beta zeolite powder, Mn-beta zeolite powder, Sn-beta zeolite powder, and Ga-beta zeolite powder respectively on the occasion of preparation of the 1st monolithic catalyst of six to example 15 example 1. When pore distribution of the 3rd quart layer of the 1st monolithic catalyst of each examples 6-15 was investigated, it had the pore distribution which shows a comparatively sharp single peak to 2.6-3.3nm also about which catalyst.

[0084] On the occasion of preparation of the catalyst powder A of example 16 example 1, the palladium nitrate water solution was replaced with the dinitrodiammine Pt water solution, and Pt / activated-alumina powder of the 2.0 % of the weight of the amounts of Pd support (powder A') were obtained.

[0085] an example 1 -- the same -- the rate of powder A':powder C:boehmite alumina powder =4:4:1 (weight ratio) -- mixing -- the water of this and this weight -- in addition, it supplied to the magnetic ball mill pot, and ground using the vibration mill, and the slurry whose percentage of solid content is 50 percent was obtained. After making this slurry adhere to the nature honeycomb of cordierite-like monolith support of 0.2L which has about 400 passage per 1 square inch cross section, the surplus slurry in a honeycomb was blown away by the compressed air, and it calcinated at 500 degrees C after desiccation. Furthermore, 0.28 mols / L support of Ba were done by drying and calcinating this honeycomb-like monolithic catalyst at 500 degrees C, after sinking into an acetic-acid Ba water solution. The amount of coats of this 2nd monolithic catalyst was 220 g/L.

[0086] subsequently, the example 1 -- the same -- carrying out -- the rate of powder A:powder B:powder C:boehmite alumina powder =7:1.8:3:0.2 (weight ratio) -- mixing -- the nitric-acid acidity water of this and this weight -- in addition, it supplied to the magnetic ball mill pot, and ground using the vibration mill, and the slurry whose percentage of solid content is 50 percent was obtained. Here, after making this slurry adhere to the nature honeycomb of cordierite-like monolith support of 0.3L which has about 400 passage per 1 square inch cross section, the surplus slurry in a honeycomb cel was blown away by the compressed air, after desiccation, it calcinated at 500 degrees C and the 3rd monolithic catalyst was acquired. The amount of coats of this catalyst was 215 g/L.

[0087] The tandem-die catalyst system (17A) was similarly obtained except having transposed the KENIYAAITO powder and titania powder which were used in the example 17 example 4 to magnesium oxide and zirconium dioxide powder, respectively.

[0088] The tandem-die catalyst system (18A) was similarly obtained except having transposed the mixture of the KENIYAAITO powder used in the example 18 example 4, and titania powder to cerium oxide.

[0089] After making the Cu-beta zeolite adhere to a two-layer coat honeycomb object and acquiring a three-layer coat catalyst on the occasion of preparation of the 1st monolithic catalyst of example 19 example 1, impregnation was carried out to the acetic-acid lanthanum water solution, and the 1st monolithic catalyst which contains the lanthanum trioxide of 7g of catalyst honeycomb 1L per

abbreviation through the process of desiccation and baking was acquired. Others obtained the tandem-die catalyst system (19A) similarly.

[0090] The tandem-die catalyst system (20A) was similarly obtained except having changed the acetic-acid lanthanum water solution of example 20 example 19 to the barium acetate water solution. The content of the barium oxide of \*\*\*\* 1 monolithic catalyst was 8g of catalyst honeycomb 1L per abbreviation.

[0091] The catalyst [1] and the 2nd and 3rd monolithic catalyst of the above of an example 1 were arranged in the serial, and the tandem catalyst system (16A) was obtained.

[0092] The single catalyst system (1B) which equipped the catalytic converter with example of comparison 1 catalyst [A] was obtained.

[0093] In example of comparison 2 example 1, the tandem-die catalyst system (2B) was similarly obtained except having considered the catalyst [1] only as formation of the 1st quart layer.

[0094] It inquired by the approach of showing below the pore volume distribution and the catalyst engine performance of the catalyst for exhaust gas clarification acquired in the example of trial above-mentioned examples 1-20, and the examples 1-2 of a comparison.

[0095]

Pore-volume-distribution \*\*\*\*\* of catalyst powder \*\* : Shimadzu (Micromeritics) make ASAPPU 201 Zero mold measuring method : 1-100nm pore distribution ... N2 The setting-the volume method pore distribution data analysis by gas adsorption: Adsorption side data were used for the BJH method and data analysis.

The sample pretreating method : It is about 5h deaeration processing (10micromHg following) at 300 degrees C.

The pore distribution result of the 3rd quart layer of the 1st monolithic catalyst especially acquired in the examples 1, 4, and 5 is shown in drawing 1 .

[0096]

Catalyst-de-activation processing catalyst inlet-port exhaust gas temperature by example [ of a catalyst durability test ] real engine exhaust gas: 700-degree-C durable processing time : 50-hour engine : Nissan Motor Co., Ltd. make V type 6-cylinder 3L engine average air-fuel ratio : About 14.6 \*\* Charge : Unleaded regular gasoline [0097] Assessment condition catalytic activity assessment equips the exhaust air system of an engine (unleaded regular gasoline) with a displacement of 2000 cc ( [ by Nissan Motor Co., Ltd. ] serial 6-cylinder DOHC) with each catalyst. Operation for 30 seconds for 30 seconds by A/F=14.6 (SUTOIKI condition) after that A/F=22 (lean atmosphere) 1 cycle deed, The average invert ratio was measured respectively, the average invert ratio in this A/F=14.6 (SUTOIKI condition) and the average invert ratio in A/F=22 (lean atmosphere) were averaged, and it considered as the total invert ratio. This assessment was respectively performed after the first stage and durability, and the following formulas determined the catalytic activity assessment value. However, catalyst inlet temperature of the preceding paragraph was made into 370 degrees C.

[0098]

[Equation 1]

$$\text{NOx転化率(\%)} = \frac{(\text{触媒層入口NOx濃度}) - (\text{触媒層出口NOx濃度})}{(\text{触媒層入口NOx濃度})} \times 100$$

(HC、COも同様)

[0099] The catalytic activity assessment result obtained as a total invert ratio is shown in a table 2.

Compared with the example of a comparison, catalytic activity of the example was high and it was able to check the effectiveness of this invention mentioned later.

[0100]

[A table 1]

	初期トータル転換率 (%)			耐久後トータル転換率 (%)		
	H C	C O	N O <sub>x</sub>	H C	C O	N O <sub>x</sub>
実施例 1	97.6	98.3	86.4	95.5	98.1	76.6
実施例 2	96.9	98.5	85.4	95.0	98.3	75.9
実施例 3	97.6	98.8	85.3	95.4	98.8	76.0
実施例 4	97.5	98.2	84.0	95.5	98.0	75.4
実施例 5	97.4	98.1	84.9	95.5	97.9	75.9
実施例 6	97.0	98.4	86.5	95.0	98.0	76.9
実施例 7	97.7	98.3	86.5	95.5	98.0	76.6
実施例 8	97.9	98.5	86.7	95.8	98.3	76.5
実施例 9	97.4	98.6	86.4	95.4	98.2	76.1
実施例 10	97.0	98.3	86.5	95.0	98.0	76.4
実施例 11	97.2	98.6	86.1	95.1	98.2	76.0
実施例 12	97.7	98.7	86.0	95.6	98.4	76.4
実施例 13	97.9	98.8	86.3	95.9	98.4	76.7
実施例 14	97.7	98.7	86.4	95.6	98.3	76.7
実施例 15	97.5	98.6	86.2	95.1	98.5	76.1
実施例 16	97.5	98.8	86.6	95.7	98.8	76.9
実施例 17	97.3	98.0	84.4	95.7	97.9	75.7
実施例 18	97.1	98.1	84.2	95.5	97.6	75.4
実施例 19	97.0	98.0	84.2	95.5	97.5	75.1
実施例 20	96.9	97.9	84.3	95.8	98.2	75.0
比較例 1	97.0	98.1	82.3	95.1	97.5	60.0
比較例 2	98.5	98.8	79.4	96.3	97.7	58.0

[0101] NO<sub>x</sub> after performing a durability test especially The difference of the rate of clarification is NO<sub>x</sub> high [ it is clear, and ] according to the exhaust gas clarification catalyst which becomes this invention, even after carrying out a long duration activity. It turns out that the rate of clarification is maintainable..

[0102]

[Effect of the Invention] The catalyst for exhaust gas clarification according to claim 1 to 11 is NO<sub>x</sub> under the lean atmosphere which did not show activity sufficient with the conventional catalyst. The clarification engine performance can be raised, and the function as a three way component catalyst can fully be discovered, and the NO<sub>x</sub> clarification engine performance in which it excelled after heat durability further can be shown.

[0103] In addition to the above-mentioned effectiveness, the catalyst for exhaust gas clarification according to claim 12 can be made still compacter.

[0104] Since an air-fuel ratio can purify very efficiently the exhaust gas from the internal combustion engine operated or more by 11 according to the operation of an exhaust gas clarification catalyst according to claim 13, it excels in profitability (fuel consumption) and the adverse effect to an environment can offer few automobiles.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the diagram showing the example of pore distribution of the 3rd quart layer in the 1st monolithic catalyst of the catalyst for exhaust gas clarification.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

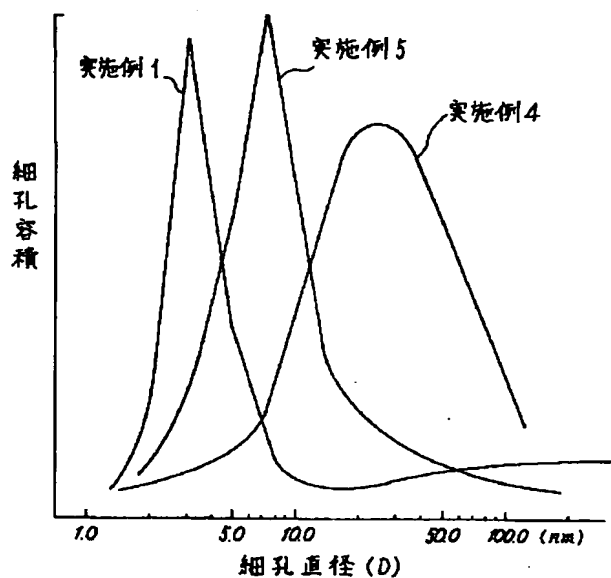
---

DRAWINGS

---

[Drawing 1]

BJH -  $dV/d \log(D)$  プロット



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-104493

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月20日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	F I	
B 0 1 J 23/63		B 0 1 J 23/56	3 0 1 A
B 0 1 D 53/94		21/16	A
B 0 1 J 21/16		23/40	A
23/40		23/58	A
23/58		27/185	A
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願平9-269503	(71) 出願人	000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(22) 出願日	平成9年(1997)10月2日	(72) 発明者	赤間 弘 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
		(72) 発明者	金子 浩昭 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
		(72) 発明者	上條 元久 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 杉村 暁秀 (外8名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒及び使用方法

(57) 【要約】 (修正有)

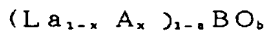
【課題】 コンパクトであり、かつ初期状態のみならず熱耐久後においてもNO<sub>x</sub> 浄化性能を向上させることができ、かつ三元触媒としての機能を十分に発現することができる排気ガス浄化用触媒及びその使用方法を提供する。

【解決手段】 排気ガスの上流側に、白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属成分を含む第1触媒層と、該第1触媒層上に耐火性多孔質無機化合物の層とを設けてなる第1モノリス触媒を配置し、その下流側に、白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属成分と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれた少なくとも1種の成分を含有してなる第2モノリス触媒を配置し、さらにその下流側に、白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属成分と、セリウムを、含有してなる第3モノリス触媒を直列に配置する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 排気ガスの上流側に、白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属成分を含む第1触媒層と、該第1触媒層上に耐火性多孔質無機化合物の層とを設けてなる第1モノリス触媒を配置し、その下流側に、白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属成分と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれた少なくとも1種の成分をモノリス触媒1L当たり0.1モルを超えて0.4モル以下の範囲で含有してなる第2モノリス触媒を配置し、さらにその下流側に、白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属成分と、セリウムを含有し、さらにアルカリ金属、アルカリ土類金属及びセリウム以外の希土類金属から成る群より選ばれた少なくとも1種の成分をモノリス触媒1L当たり0.1モル以下の範囲で含有してなる第3モノリス触媒を直列に配置することを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 第2モノリス触媒が、更に



(式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < a < 0.2$ 、 $b$ ：各元素

の原子価から計算される酸素量

A＝バリウム及び／又はカリウム

B＝コバルト、鉄、ニッケル及びマンガンから成る群より選ばれた少なくとも1種の成分を示す)

で表される複合酸化物を含有することを特徴とする請求項1記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 第1モノリス触媒中の耐火性多孔質無機化合物層の1～100nmの範囲にある細孔の平均細孔直径が1～10nmの範囲内にあることを特徴とする請求項1又は2記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 第1モノリス触媒が、更に珪素、アルミニウム、チタン、マグネシウム、ジルコニウム、セリウム、ランタン及びバリウムから成る群より選ばれた少なくとも1種以上の成分を含むことを特徴とする請求項1～3いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項5】 第1モノリス触媒中の白金、パラジウム、ロジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属成分を含む第1触媒層が、珪素、アルミニウム、チタン、マグネシウム、ジルコニウム、セリウム、ランタン及びバリウムから成る群より選ばれた少なくとも1種以上の成分を含むことを特徴とする請求項4記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項6】 第1モノリス触媒中の該耐火性多孔質無機化合物層が、珪素、アルミニウム、チタン、マグネシウム、リン、ジルコニウム、セリウム、ランタン及びバリウムから成る群より選ばれた1種以上の成分を含むことを特徴とする請求項4記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項7】 排気ガス下流側の第2モノリス触媒及び／又は第3モノリス触媒が更に、珪素、アルミニウム、

チタン、マグネシウム、ジルコニウムから成る群より選ばれた少なくとも1種以上の成分を含むことを特徴とする請求項1～6いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項8】 排気ガス上流側の第1モノリス触媒中の該耐火性多孔質無機化合物層が、結晶性アルミノシリケート（ゼオライト）であることを特徴とする請求項1～7いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項9】 結晶性アルミノシリケートのシリカ／アルミナ比が35以上であることを特徴とする請求項8記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項10】 排気ガス上流側の第1モノリス触媒中の該耐火性多孔質無機化合物層が、層状ケイ酸塩であることを特徴とする請求項1～7いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項11】 排気ガス上流側の第1モノリス触媒中の該耐火性多孔質無機化合物層が更に、銅、ニッケル、コバルト、鉄、亜鉛、インジウム、タングステン、マンガン、スズ及びガリウムから成る群より選ばれた1種以上の成分を含有することを特徴とする請求項1～10いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項12】 排気ガスの上流側に、請求項1～11いずれかの項記載の第1モノリス触媒を配置し、その下流側に、請求項1～11いずれかの項記載の第2モノリス触媒層上に請求項1～11いずれかの項記載の第3モノリス触媒層を設けて成る第2'モノリス触媒を直列に配置することを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項13】 請求項1～12いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒を空燃比が11以上の内燃機関に用いることを特徴とする排気ガス浄化用触媒の使用法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排気ガス浄化用触媒及びその使用方法に関し、特に自動車等の内燃機関からの排気ガスを酸素過剰雰囲気下でも効率よく浄化することができる排気ガス浄化用触媒及びその使用方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、自動車等の内燃機関から排出される排気ガスを浄化する方法として、白金、パラジウム及びロジウム等の貴金属成分及びセリウム、ランタン及びバリウム等の各種成分を含有したアルミナ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を主成分とする三元触媒を用いる方法が広く普及している。この方法は、内燃機関が理論空燃比の近傍で運転された場合の排気ガスに対してのみ高い浄化効率を発揮する。

【0003】一方、燃費向上及び二酸化炭素の排出量削減の観点から、理論空燃比（ストイキ）より高い空燃比条件（リーン）で運転する内燃機関が普及し始めている。このような内燃機関からの排気ガスは、理論空燃比近傍でのみ運転する従来の内燃機関からの排気ガスに比

較して酸素の含有率が高く、この過剰酸素のために、従来の三元触媒方式では窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) の浄化が不十分になるとい問題点があった。そのためリーン条件で運転する範囲が限られ、期待される燃費向上及び二酸化炭素排出量削減といった効果が十分ではなかった。従って、酸素過剰のリーン条件でも  $\text{NO}_x$  浄化効率に優れた排気ガス浄化方法が望まれている。

【0004】このような背景から、リーン条件でも効率良く  $\text{NO}_x$  を浄化する触媒がこれまでに数多く提案されており、 $\text{NO}_x$  の浄化方法としては、次の2種類の方法に大別される。1つは、アルミナ、シリカ、ゼオライト等の無機化合物に銅 (Cu)、コバルト (Co)、銀 (Ag)、インジウム (In)、白金 (Pt) 等の各種の活性金属成分を担持した触媒を用い、排気ガス中の炭化水素を還元剤として  $\text{NO}_x$  を還元浄化する方法 (炭化水素による  $\text{NO}_x$  選択還元浄化法、以下「選択還元法」と称す) であり、もう1つはアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) に、白金 (Pt) と、バリウム (Ba) やランタン (La) 等のアルカリ土類成分、希土類成分 (=  $\text{NO}_x$  吸収材) を比較的多く担持した触媒を用いて、リーン域で  $\text{NO}_x$  を吸収し、ストイキ時に  $\text{NO}_x$  を放出するとともに、それを三元触媒で浄化する方法 ( $\text{NO}_x$  吸収還元浄化法) である。(例えば、特開平 5-168860 号公報等)。

【0005】従来の  $\text{NO}_x$  選択還元触媒は、自動車内燃機関からの排気ガスの浄化のように、非常に多量のガスを限られたサイズの触媒で処理するには  $\text{NO}_x$  浄化効率が不足である。また、特に  $\text{NO}_x$  浄化率が高い Cu-ゼオライト系触媒 (例えば特開昭 63-100919 号公報等) でも耐熱性が十分とは言えず、未だ実用化に至っていないのが実状である。

【0006】一方、後者の  $\text{NO}_x$  吸収還元浄化触媒は、リーン条件で長時間使用すると、触媒の  $\text{NO}_x$  吸収量が飽和するので、内燃機関を定期的にストイキ条件、或いはより還元成分の多い (リッチ) 空燃比条件での運転モードにシフトすることによる、吸収した  $\text{NO}_x$  を放出させる操作が必要となる。このとき、放出された  $\text{NO}_x$  を浄化するために三元触媒との併用が必要となるが、三元触媒との組合せ方によって浄化性能に大きな影響が及ぼされる。

【0007】例えば、三元触媒を排気ガスの上流側に配置し、 $\text{NO}_x$  吸収材を含む触媒を排気ガスの下流側に配置すると、ストイキ時において  $\text{NO}_x$  が未浄化のまま放出されてしまう。また、1つのハニカム状モノリス担体に三元触媒と  $\text{NO}_x$  吸収材とを混合担持した場合においても、ストイキ時での放出  $\text{NO}_x$  の浄化が不十分となる。そこで、排気ガス上流側に  $\text{NO}_x$  吸収材を含む触媒を、下流側に三元触媒を配置する触媒や、1つのハニカム状モノリス担体の下層に  $\text{NO}_x$  吸収材をコーティングし、その表層に三元触媒を設けた触媒とすることで、N

$\text{O}_2$  吸収材から放出される  $\text{NO}_x$  を高効率で浄化することができるようになる。

【0008】しかしながら、このような放出  $\text{NO}_x$  の浄化を考慮した触媒の組合せでも  $\text{NO}_x$  吸収量が不十分であったり、また、長時間使用した場合の耐久性能が不足するという問題点があり、それに対して貴金属成分及び  $\text{NO}_x$  吸収材の量を大幅に増加させたり、触媒サイズを大きくすることで必要性能の確保に対応している。そこで、コンパクトかつ  $\text{NO}_x$  吸収材や貴金属成分量を奢らなくても高効率の  $\text{NO}_x$  浄化が可能な低コストの触媒システムが切望されていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】請求項 1~12 記載の本発明の目的は、リーン雰囲気下においても、初期状態のみならず熱耐久後に  $\text{NO}_x$  吸収触媒と三元触媒の能力を最大限発揮させることができる排気ガス浄化触媒を提供することにある。

【0010】また、請求項 13 記載の発明の目的は、本発明の排気ガス浄化用触媒のその  $\text{NO}_x$  浄化作用が特に有効に発現できる排気ガス浄化用触媒の使用方を提供するにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】請求項 1 記載の排気ガス浄化用触媒は、排気ガスの上流側に、白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも 1 種の貴金属成分を含む第 1 触媒層と、該第 1 触媒層上に耐火性多孔質無機化合物の層とを設けてなる第 1 モノリス触媒を配置し、その下流側に、白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも 1 種の貴金属成分と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の成分をモノリス触媒 1 L 当たり 0.1 モルを超えて 0.4 モル以下の範囲で含有してなる第 2 モノリス触媒を配置し、さらにその下流側に、白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも 1 種の貴金属成分とセリウムを含有し、さらに、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の成分をモノリス触媒 1 L 当たり 0.1 モル以下の範囲で含有してなる第 3 モノリス触媒を直列に配置することを特徴とする。

【0012】請求項 2 記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項 1 記載の第 2 モノリス触媒が、更に

$(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_2\text{BO}_3$

(式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < a < 0.2$ 、 $b$ : 各元素の原子価から計算される酸素量

$A$  = バリウム及び/又はカリウム

$B$  = コバルト、鉄、ニッケル及びマンガンから成る群より選ばれた少なくとも 1 種の成分を示す)

で表される複合酸化物を含有することを特徴とする。

【0013】請求項 3 記載の排気ガス浄化用触媒は、請

請求項1又は2記載の第1モノリス触媒中の耐火性多孔質無機化合物層の1～100nmの範囲にある細孔の平均細孔直径が1～10nmの範囲内であることを特徴とする。

【0014】請求項4記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項1～3いずれかの項記載の第1モノリス触媒が更に、珪素、アルミニウム、チタン、マグネシウム、ジルコニウム、セリウム、ランタン及びバリウムから成る群より選ばれた少なくとも1種以上の成分を含むことを特徴とする。

【0015】請求項5記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項4記載の第1モノリス触媒中の白金、パラジウム、ロジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属成分を含む第1触媒層が、珪素、アルミニウム、チタン、マグネシウム、ジルコニウム、セリウム、ランタン及びバリウムから成る群より選ばれた少なくとも1種以上の成分を含むことを特徴とする。

【0016】請求項6記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項4記載の第1モノリス触媒中の該耐火性多孔質無機化合物層が、珪素、アルミニウム、チタン、マグネシウム、リン、ジルコニウム、セリウム、ランタン及びバリウムから成る群より選ばれた1種以上の成分を含むことを特徴とする。

【0017】請求項7記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項1～6いずれかの項記載の排気ガス下流側の上記第2モノリス触媒及び／又は第3モノリス触媒が更に、珪素、アルミニウム、チタン、マグネシウム、ジルコニウム、セリウム、ランタン、バリウム及びカリウムから成る群より選ばれた少なくとも1種以上の成分を含むことを特徴とする。

【0018】請求項8記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項1～7いずれかの項記載の排気ガス上流側の第1モノリス触媒中の該耐火性多孔質無機化合物層が、結晶性アルミノシリケート（ゼオライト）であることを特徴とする。

【0019】請求項9記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項8記載の結晶性アルミノシリケートのシリカ／アルミナ比が35以上であることを特徴とする。

【0020】請求項10記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項1～7いずれかの項記載の排気ガス上流側の第1モノリス触媒中の該耐火性多孔質無機化合物層が、層状ケイ酸塩であることを特徴とする。

【0021】請求項11記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項1～10いずれかの項記載の排気ガス上流側の第1モノリス触媒中の該耐火性多孔質無機化合物層が更に、銅、ニッケル、コバルト、鉄、亜鉛、インジウム、タングステン、マンガン、スズ及びガリウムから成る群より選ばれた1種以上の成分を含有することを特徴とする。

【0022】請求項12記載の排気ガス浄化用触媒は、排気ガスの上流側に、請求項1～11いずれかの項記載

の第1モノリス触媒を、その下流側に、請求項1～11いずれかの項記載の第2モノリス触媒層上に請求項1～11いずれかの項記載の第3モノリス触媒層を設けて成る第2'モノリス触媒を直列に配置することを特徴とする。

【0023】請求項13記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項1～12いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒を空燃比が11以上の内燃機関に用いることを特徴とする。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明においては、排気ガス流れの上流側に、白金（Pt）、パラジウム（Pd）及びロジウム（Rh）から成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属成分を含む第1触媒層と、第1触媒層上に耐火性多孔質無機化合物の層とを設けてなる第1モノリス触媒を配する。

【0025】第1モノリス触媒中の第1触媒層には、Pt、Pd及びRhからなる群より選ばれる少なくとも1種の貴金属が含まれる。例えばPtとRh、PdとRh、Pdのみ等の種々の組み合わせが可能である。前記貴金属の含有量は、NO<sub>x</sub>吸収能と三元触媒性能が十分に得られれば特に限定されないが、0.1gより少ないと十分な三元性能が得られず、10gより多く使用しても有意な特性向上はみられない点から、本発明の排気ガス浄化用触媒1Lあたり0.1～10gが好ましい。

【0026】また第1モノリス触媒には、前記第1触媒層の上に、耐火性多孔質無機化合物の層が設けられてなる。

【0027】耐火性多孔質無機化合物としては、特に結晶性アルミノシリケート（ゼオライト）又は層状ケイ酸塩が好ましい。ゼオライトとしてはMFI型ゼオライト、Y型ゼオライト、モルデナイト、フェリエライト、β型ゼオライト等が望ましい。耐熱性を高めるためには希土類元素やジルコニア等を添加したゼオライト又は層状ケイ酸塩を使用しても良い。ゼオライト又は層状ケイ酸塩の使用量は第1モノリス触媒1L当たり、50gより少ないと第1の触媒層の作用が強すぎて効果が得られず、逆に、300gより多く使用すると第1触媒層の作用が発揮されなくなり、かつ圧力損失の面でも不利なので50～300gであることが好ましい。

【0028】また好適には、第1モノリス触媒中の耐火性多孔質無機化合物層の1～100nmの範囲にある平均細孔直径が1～10nmの範囲内にあることが好ましい。

【0029】このような平均細孔直径とすることにより耐火性多孔質無機化合物層による第1触媒層に対するHC成分の分子フルイ作用が好適なものとなり、第1モノリス触媒の還元性ガス（H<sub>2</sub>、CO）の選択的酸化除去という機能が增強され、より大きな効果が得られる。1nm未満では第1触媒層によるHCの酸化反応が抑制されすぎて効果が得られなくなり、逆に10nmを超えるとH

Cの酸化反応が進みすぎて、この場合も効果的ではない。

【0030】また、ゼオライトのシリカ／アルミナ比は35以上であることが好ましく、シリカ／アルミナ比が35未満となると、良好な耐熱性が確保できず、好ましくない。

【0031】上記第1モノリス触媒中には更に、珪素(Si)、アルミニウム(Al)、チタン(Ti)、マグネシウム(Mg)、ジルコニウム(Zr)、セリウム(Ce)、ランタン(La)及びバリウム(Ba)から成る群より選ばれた少なくとも1種以上の成分が含まれることが好ましく、特に第1モノリス触媒中のPt、Pd及びRhから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属成分を含む第1触媒層に含まれることが好ましい。

【0032】かかる成分を第1モノリス触媒中に含有させると、貴金属成分による還元ガス成分(HC、CO)の酸化力を適正化するの好ましい。第1触媒層にはPt、Pd及びRhから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属成分を含有させることにより、酸化力を与え、リーン雰囲気中で余分な還元ガス成分を除去することにより後段触媒のNO<sub>x</sub>吸収作用を促進させる。

【0033】その量はモノリス触媒1Lあたり0.3～1.5gが好ましくは、かかる範囲内であると必要な酸化力を発揮できる。

【0034】あるいは、第1モノリス触媒中の耐火性多孔質無機化合物層が、上記Si、Al、Ti、Mg、P、Zr、Ce、La及びBaから成る群より選ばれた少なくとも1種以上の成分を含有することが好ましく、かかる成分を耐火性多孔質無機化合物層に含有させることにより該無機化合物層の耐熱性を高める上で有利である。

【0035】その量は、モノリス触媒1Lあたり0.4～20gが好ましく、かかる範囲内であると該無機化合物層の細孔分布に悪影響を与えない。

【0036】更に第1モノリス触媒中の耐火性多孔質無機化合物層は、Cu、Ni、Co、Fe、Zn、In、W、Mn、Sn及びGaから成る群より選ばれた1種以上の成分を含有することが好ましく、かかる成分を耐火性多孔質無機化合物層に含有させることにより、リーン排ガスにおけるNO<sub>x</sub>を浄化する機能も付加されるのでより高い浄化効率を実現できる。

【0037】その量は、モノリス触媒1L当たり6～16gが好ましく、かかる範囲内であると該無機化合物層の耐熱性に悪影響を与えない。

【0038】第1モノリス触媒中、三元触媒の機能を有するPt、Pd及びRhから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属成分を含む第1触媒層の上に、耐火性多孔質無機化合物の層を設ける。このような配置の2層構造とすることにより、三元触媒に特に排ガス中の炭化水素類に対する分子篩作用を付加することとなり、後

段触媒における吸収材のNO<sub>x</sub>、吸収作用及び三元触媒作用に極めて好都合な排気ガス組成をつくりだす特性が得られる。

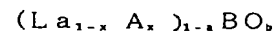
【0039】排気ガス流れに対して、上記第1モノリス触媒の下流側に、Pt、Pd及びRhから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属成分を含み、かつアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれた少なくとも1種の成分をモノリス触媒1Lあたり0.1モルを超えて0.4モル以下の範囲で含有してなる第2モノリス触媒を配する。

【0040】第2モノリス触媒中には、Pt、Pd及びRhから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属が含まれる。例えばPtとPd、RhとPt、Rhのみ等の種々の組み合わせが可能である。前記貴金属の含有量は、NO<sub>x</sub>吸収能と三元触媒性能が十分に得られれば特に限定されないが、0.1gより少ないと十分な三元性能が得られず、10gより多く使用しても有意な特性向上はみられない点から、モノリス触媒1Lあたり0.1～10gが好ましい。

【0041】また第2モノリス触媒中には、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属成分をモノリス触媒1Lあたり0.1モルを超えて0.4モル以下の範囲で含有する。アルカリ金属としてはカリウム、リチウム、ナトリウムを、アルカリ土類金属としてはバリウム、ストロンチウム、カルシウム、マグネシウムが、希土類金属としてはY、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Smを用いることができる。

【0042】その量はモノリス触媒1Lあたり0.1モル以下だとNO<sub>x</sub>吸収量が不十分となり、0.4モルを超えても有意な吸収量向上効果が得られないため、0.1モルを超えて0.4モル以下の範囲が好適である。

【0043】また好適には、第2モノリス触媒中には、次の一般式



(式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < a < 0.2$ 、 $b$ :各元素の原子価から計算される酸素量

A=バリウム及び／又はカリウム

B=コバルト、鉄、ニッケル及びマンガンから成る群より選ばれた少なくとも1種の成分を示す)で表される複合化合物が含まれる。

【0044】上記複合酸化物には、希土類金属と、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と、少なくとも1種の遷移金属とが含まれる。希土類金属としてはランタンが、アルカリ金属としてはカリウムが、アルカリ土類金属としてはバリウムが、また遷移金属としては、鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンが好適に使用できる。

【0045】このような上記ペロブスカイト型酸化物のような複合酸化物は、酸素欠損を生じ、この生成した酸素欠損を介してNO<sub>x</sub>の吸着が容易になり、リーン雰囲気

気において $\text{NO}_x$ を吸収するという特性を利用することにより、 $\text{NO}_x$ の浄化性能を向上させることが可能となっている。

【0046】また、上記ペロブスカイト型酸化物は触媒組成物中のアルミナ系酸化物と固相反応を起こして活性が失活する場合がある。これを抑制するために、アルミナ系酸化物にランタン等をブリコートする方法や、ジルコニアのようにペロブスカイトとの反応性が小さい材料を用いる方法がある。これに対して本発明のようにペロブスカイト型酸化物のAサイトを量論比から僅かに欠損させることにより、ペロブスカイト型酸化物と接する他の酸化物（アルミナ等）との間での固相反応を抑制し、熱的安定性を向上させることが可能となった。

【0047】Aサイトの置換量は、 $0 < x < 1$ であり特に限定されないが、 $\text{NO}_x$ 吸収能力を十分に得るためには、特に、 $0.2 \leq x < 1$ であることが好ましい。

【0048】aの値は、0.2を超えると単相のペロブスカイト構造を構成しなくなるので $0 < a < 0.2$ であることが好ましい。

【0049】また、上記複合酸化物、特に部分置換ペロブスカイト酸化物は、その部分置換量とともにリーン雰囲気下で $\text{NO}_x$ を吸収する性能を発現させるが、その吸収機構は、気相中の $\text{NO}_x$ が複合酸化物上で $\text{NO}_2$ に酸化され、複合酸化物表面のバリウム及び／又はカリウムの近傍に硝酸基あるいはそれに近い状態で吸収されるものと考えられる。従ってリーン雰囲気下で $\text{NO}_x$ を有効に吸収するための複合酸化物の組成は、硝酸塩を容易に製造し得るバリウム及び／又はカリウムを含有し、更に、 $\text{NO}_x$ を $\text{NO}_2$ に酸化することができる遷移金属元素を含有することが重要である。

【0050】該複合酸化物の各構成元素は、触媒に含まれるこれらの全てが複合化している場合に、その上記した作用は最大限に発揮されるが、少なくとも一部が複合体を形成しうる場合でも十分に上記作用を得ることができる。該複合酸化物の各構成元素は、熱耐久後でも別々の酸化物として分離することなく複合酸化物として存在することができ、これは例えばX線回折測定により確認することができる。

【0051】第2モノリス触媒は、前記貴金属と、複合酸化物とを共存させることにより、各々単独では得られない $\text{NO}_x$ 浄化作用を得ることが可能となっている。即ち、排気ガス雰囲気リーンとなった場合には、第2モノリス触媒中の複合酸化物による $\text{NO}_x$ 吸収作用により、高い $\text{NO}_x$ 浄化性能が得られる。該複合酸化物の $\text{NO}_x$ 吸収し、また排気ガス雰囲気がリーンからストイキに変化すると該複合酸化物から $\text{NO}_x$ が放出され、高い $\text{NO}_x$ 浄化性能が得られる。該複合酸化物を構成する各成分の単独物を単に混合しただけでは得られない優れた $\text{NO}_x$ 浄化性能を得るものである。

【0052】このように該複合酸化物は、Aサイト割合

の少ないペロブスカイト型構造をとっているため、熱耐久後においても高い $\text{NO}_x$ 吸収作用を有し、他成分との固相反応が回避できる。

【0053】更に排気流れに対して、第2モノリス触媒の下流側に、Pt、Pd及びRhから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属と、セリウムを含有し、さらにアルカリ金属、アルカリ土類金属及びセリウム以外の希土類金属から成る群より選ばれた少なくとも1種の成分をモノリス触媒1Lあたり0.1モル以下の範囲で含有する第3モノリス触媒を配置する。

【0054】第3モノリス触媒中には、Pt、Pd及びRhから成る群より選ばれる少なくとも1種の貴金属が含まれる。例えばPtとRh、PdとRh、Pdのみ等の種々の組み合わせが可能である。前記貴金属の含有量は、 $\text{NO}_x$ 吸収能と三元触媒性能が十分に得られれば特に限定されないが、0.1gより少ないと十分な三元性能が得られず、10gより多く使用しても有意な特性向上はみられない点から、モノリス触媒1Lあたり0.1～10gが好ましい。

【0055】また、第3モノリス触媒中にセリウムを含有させることにより、いわゆる酸素ストレージ能を付与し、より幅広いA/Fウィンドウで高い浄化率を発揮させることが可能となる。セリウムの含有量は、酸化セリウムとして、通常モノリス触媒1Lあたり10～100gが適当である。

【0056】更に第3モノリス触媒中に含まれるアルカリ金属、アルカリ土類金属及びセリウム以外の希土類金属から成る群より選ばれた少なくとも1種の成分はモノリス触媒1Lあたり0.1モル以下の範囲で含有する。

当該アルカリ金属、アルカリ土類金属及びセリウム以外の希土類金属から成る群より選ばれた少なくとも1種の成分は、セリウムの酸素ストレージ能の強化に有効である。アルカリ金属としてはカリウム、リチウム、セシウム、アルカリ土類金属としてはバリウム、カルシウム、ストロンチウム、マグネシウムが、希土類金属としてはY、Laが好適に用いられる。

【0057】その量はモノリス触媒1Lあたり0.1モル以下である必要がある。0.1モルを超えると上流側の第2モノリス触媒からの脱離 $\text{NO}_x$ を処理しきれなくなるなどの悪影響が生ずる。

【0058】また、排気ガス下流側の第2モノリス触媒及び／又は第3モノリス触媒は、Si、Al、Ti、Mg、Zrから成る群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、かかる成分を第2モノリス触媒及び／又は第3モノリス触媒に含有させることにより、活性成分の熱的安定性が向上する。

【0059】その量は、モノリス触媒1Lあたり5～40gが好ましく、かかる範囲であると、活性成分に対する耐熱性向上効果が得られる。

【0060】また、本発明は、排気流れに対して上流か



ら下流側へ、上記第1モノリス触媒、第2モノリス触媒及び第3モノリス触媒を直列に配置する。これは、本発明においては、貴金属成分と、K、Ba、La等のアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属成分(=NO<sub>x</sub>、吸収材)を担持した触媒を用いて、リーン域でNO<sub>x</sub>を吸収し、ストイキ時にNO<sub>x</sub>を放出するとともに、それを三元触媒で浄化するNO<sub>x</sub>吸収還元浄化触媒であり、リーン時のNO<sub>x</sub>吸収に際しては還元ガス成分が少ない方が有利であり、逆にストイキ時でのNO<sub>x</sub>放出、浄化の際には還元ガス成分が必要となるからである。

【0061】従って、本発明では、NO<sub>x</sub>吸収触媒と三元触媒のシステム(第2モノリス触媒、第3モノリス触媒)の前方に第1モノリス触媒を配置することにより、NO<sub>x</sub>浄化機能を著しく増強している。すなわち、前段の第1モノリス触媒はリーン時には還元性ガス成分(HC、CO)を酸化除去することにより、後段のNO<sub>x</sub>吸収材のNO<sub>x</sub>吸収を促進し、NO<sub>x</sub>吸収量を増加させる。一方、ストイキ時には、還元性ガス成分(特に、HC成分)を酸化除去せずに、後方のNO<sub>x</sub>吸収触媒と三元触媒のシステムに送り込むことができるので、NO<sub>x</sub>の放出、浄化が円滑に進行する。還元性ガス成分を、酸素の多いリーン条件のときのみ酸化し、酸素の少ないストイキ条件で酸化しない触媒を第1モノリス触媒として排気ガス上流側に配置しているのである。ここで、第1モノリス触媒として例えば、通常の三元触媒を用いると、リーン条件だけでなくストイキ条件でも還元性ガス成分(炭化水素類、一酸化炭素)を高効率で酸化除去するため、むしろ逆効果であり、好ましくない。

【0062】本発明の他の触媒は、排気ガスの上流側に第1モノリス触媒を配置し、その下流側に上記第2モノリス触媒層上に上記第3モノリス触媒層を設けて第2'モノリス触媒層とする配置を有する。このような触媒配置とすることにより、上記機能を維持しつつ触媒のコンパクト化が図れる。

【0063】上記本発明の排気ガス浄化用触媒は、特に、空燃比が11以上の内燃機関に使用することができる。このような使用方法とすることにより、NO<sub>x</sub>吸収・放出のサイクルが極めて有効に成立し、特に効率の良いNO<sub>x</sub>浄化が可能となる。

【0064】本発明に用いる触媒調製用貴金属原料化合物としては、硝酸塩、炭酸塩、アンモニア塩、酢酸塩、ハロゲン化物、酸化物等を組み合わせて使用することができるが、特に水溶性の塩を使用することが触媒性能を向上させる観点から好ましい。貴金属の担持法としては特殊な方法に限定されず、成分の著しい偏在を伴わない限り、公知の蒸発乾固法、沈殿法、含浸法、イオン交換法等の種々の方法を用いることができる。特にゼオライトへの担持には、貴金属の分散性確保の点からイオン交換法が望ましい。

【0065】本発明に用いる複合酸化物は、複合酸化物

の各構成元素の硝酸塩、酢酸塩又は炭酸塩等を、所望する複合酸化物の組成比に混合し、仮焼成した後粉碎して、熱処理焼成する固相反応や、複合酸化物の各構成元素の硝酸塩、酢酸塩又は炭酸塩、塩酸塩、クエン酸塩等を、所望する複合酸化物の組成比に混合し、水に溶解した後、必要に応じてNH<sub>4</sub>OHやNH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>等のアルカリ溶液を滴下して沈殿物を生成し、ろ過した後乾燥させて焼成する共沈法等の公知の方法により調製することができる。かかる方法により、複合酸化物を構成する各成分の少なくとも一部を複合化することができる。

【0066】本発明で用いる触媒調製溶原料には、その上記作用を妨げる量でなければ微量の不純物を含んでも構わず、例えばバリウム中に含まれるストロンチウムや、セリウム中に含まれるランタン、ネオジウム、サマリウム等である。

【0067】このようにして得られる本発明に用いる触媒を各々粉碎してスラリーとし、触媒担体にコートして、400~900℃の温度で焼成することにより、本発明の排気ガス浄化用触媒を得ることができる。

【0068】触媒担体としては、公知の触媒担体の中から適宜選択して使用することができ、例えば耐火性材料からなるモノリス構造を有するハニカム担体やメタル担体等が挙げられる。この触媒担体の形状は、特に制限されないが、通常はハニカム形状で使用するが好ましく、このハニカム材料としては、一般に例えばセラミック等のコーゼライト質のものが多く用いられるが、フェライト系ステンレス等の金属材料からなるハニカムを用いることも可能であり、更には触媒粉末そのものをハニカム形状に成形しても良い。触媒の形状をハニカム状とすることにより、触媒と排気ガスの触媒面積が大きくなり、圧力損失も抑えられるため自動車用等として用いる場合に極めて有利である。

【0069】

【実施例】以下、本発明を次の実施例及び比較例によりさらに詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

#### 実施例1

##### (1)第1・第2モノリス触媒用触媒粉の調製

硝酸パラジウム水溶液を用いた含浸法でPd担持量2.4重量%のPd/活性アルミナ粉末(粉末A)を得た。同様に、硝酸ロジウム水溶液を用いた含浸法でRh担持量1.8重量%のRh/活性アルミナ粉末(粉末B)を得た。

【0070】硝酸セリウム及び硝酸ジルコニウムの混合水溶液をよく攪拌しつつ、アンモニアを滴下し、共沈法によりセリウム-ジルコニウム酸化物粉末を得た。この混合酸化物におけるセリウムとジルコニウムの原子比は、セリウム/ジルコニウム=約8/2であった。この混合酸化物粉末に硝酸パラジウム水溶液を用いた含浸法によりPdを担持し、Pd担持量2.2重量%のPd/

セリウム・ジルコニウム酸化物粉末（粉末C）を得た。  
 【0071】クエン酸水溶液に炭酸ランタン、炭酸バリウムおよび炭酸コバルトを添加し、乾燥した後、700℃での焼成により、ランタン／バリウム／コバルト＝2.0／2.0／5.0の複合酸化物粉末（粉末D）を得た。

【0072】シリカ／アルミナ比が約60のH型βゼオライトを0.25N硝酸銅の水溶液に加え、約2時間攪拌し、次いで、ろ過により固液分離した。この操作を3回繰り返して、ろ過後のゼオライトケーキをイオン交換水でよく洗浄した。得られた固形分を120℃で一昼夜乾燥した後、電気炉を用い750℃で2時間焼成して、Cu担持量が2.4重量%のCu-βゼオライト粉（粉末E）を得た。

#### 【0073】(2) 第1モノリス触媒の調製

粉末A：粉末C：ペーマイトアルミナ粉末＝6：4：0.5（重量比）の割合で混合し、これと同重量の水を加えて、磁性ボールミルポットに投入し、振動ミルを用いて粉碎し、固形分の割合が5割のスラリーを得た。該スラリーを1平方インチ断面当たり約400個の流路を有する0.24Lのコーゼライト質ハニカム状モノリス担体に付着させた後、圧縮空気でハニカムセル中の余剰スラリーを吹き飛ばし、乾燥の後、500℃で焼成することにより第1コート層を形成させた。該コート層のコート量は55g/Lであった。

【0074】該ハニカム体を硝酸酸性のペーマイトアルミナスラリーに浸漬した後、引き上げ、圧縮空気でハニカムセル中の余剰スラリーを吹き飛ばし、乾燥の後、400℃で焼成することにより第2コート層を形成させた。該コート層のコート量は10g/Lであった。

【0075】粉末Eにペーマイトアルミナと水を、粉末E：ペーマイトアルミナ：水＝9：1：13（重量比）の割合で混合した後、磁性ボールミルポットに投入し、振動ミルを用いて粉碎し、固形分の割合が約4割のスラリーを得た。該スラリーを上記で得られた2層コートハニカム体に付着させた後、圧縮空気でハニカムセル中の余剰スラリーを吹き飛ばし、乾燥の後、400℃で焼成することにより第3コート層を形成させた。該コート層のコート量は205g/Lであった。この第3コート層の細孔分布を調べたところ、3.0nmに比較的鋭い単一のピークを示す細孔分布を有していた。得られた触媒〔1〕を、第1モノリス触媒として用いた。

#### 【0076】(3) 後段用第2'モノリス触媒の調製

粉末C：粉末D：ペーマイトアルミナ粉末＝6：4：0.5（重量比）の割合で混合し、これと同重量の水を加えて、磁性ボールミルポットに投入し、振動ミルを用いて粉碎し、固形分の割合が5割のスラリーを得た。該スラリーを1平方インチ断面当たり約400個の流路を持つ0.5Lのコーゼライト質ハニカム状モノリス担体に付着させた後、圧縮空気でハニカムセル中の余剰ス

ラリーを吹き飛ばし、乾燥の後、500℃で焼成することにより第1コート層を形成させた。該コート層のコート量は110g/Lであった。

【0077】次に、粉末A：粉末B：粉末C：ペーマイトアルミナ粉末：炭酸バリウム粉末＝7：1.8：3：0.2：2（重量比）の割合で混合し、これと同重量の硝酸酸性水を加えて、磁性ボールミルポットに投入し、振動ミルを用いて粉碎し、固形分の割合が5割のスラリーを得た。該スラリーを上記第1コート層上に付着させた後、圧縮空気でハニカムセル中の余剰スラリーを吹き飛ばし、乾燥の後、500℃で焼成することにより第2コート層を形成させた。第2コート層のコート量は125g/Lであった。得られた触媒〔A〕を、第2'モノリス触媒として用いた。

【0078】触媒〔1〕と触媒〔A〕を同一の触媒コンバータ中に直列に装着し、0.24L＋0.5Lのタンデム型触媒システム（1A）を得た。

#### 【0079】実施例2

実施例1におけるCu-βゼオライト粉（E粉）を、750℃で2時間焼成したH型βゼオライトに置き換えた以外は実施例1と同様にして、タンデム型触媒システム（2A）を得た。第1モノリス触媒の第3コート層の細孔分布を調べたところ、2.8nmに比較的鋭い単一のピークを示す細孔分布を有していた。

#### 【0080】実施例3

実施例1におけるCu-βゼオライト粉（E粉）を、700℃で3時間焼成したH型MF1ゼオライト（シリカ／アルミナ比約48）に置き換えた以外は実施例1と同様にして、タンデム型触媒システム（3A）を得た。第1モノリス触媒の第3コート層の細孔分布を調べたところ、2.2nmに比較的鋭い単一のピークを示す細孔分布を有していた。

#### 【0081】実施例4

実施例1の第1モノリス触媒の調製に際して、Cu-βゼオライト粉（E粉）を、層状ケイ酸塩の一種であるケニヤイト粉末とチタニア粉末の混合物（700℃2時間焼成品）に置き換え、第3コート層用スラリー調製に際して、ペーマイトアルミナをシリカゾルに置き換えた以外は実施例1と同様にして、タンデム型触媒システム（4A）を得た。第1モノリス触媒の第3コート層の細孔分布を調べたところ、3～5nmの範囲に比較的ブロードのピークを示す細孔分布を有していた。

#### 【0082】実施例5

実施例1におけるCu-βゼオライト粉（E粉）を、リン酸アルミニウム粉に置き換えた以外は実施例1と同様にして、タンデム型触媒システム（5A）を得た。第1モノリス触媒の第3コート層の細孔分布を調べたところ、4～7nmに比較的ブロードな単一のピークを示す細孔分布を有していた。

#### 【0083】実施例6～15

実施例1の第1モノリス触媒の調製に際して、Cu-βゼオライト粉(E粉)を、同様に得られたCo-βゼオライト粉、Ni-βゼオライト粉、Fe-βゼオライト粉、Zn-βゼオライト粉、In-βゼオライト粉、W-βゼオライト粉、Mn-βゼオライト粉、Sn-βゼオライト粉、Ga-βゼオライト粉に各々置き換えた以外は実施例1と同様にタンデム型触媒システム(6A)～(15A)を得た。各実施例6～15の第1モノリス触媒の第3コート層の細孔分布を調べたところ、いずれの触媒に関しても2.6～3.3nmに比較的鋭い単一のピークを示す細孔分布を有していた。

#### 【0084】実施例16

実施例1の触媒粉末Aの調製に際して、硝酸パラジウム水溶液をジニトロジアンミンPt水溶液に代え、Pd担持量2.0重量%のPt/活性アルミナ粉末(粉末A')を得た。

【0085】実施例1と同様に、粉末A':粉末C:ペーマイトアルミナ粉末=4:4:1(重量比)の割合で混合し、これと同重量の水を加えて、磁性ボールミルポットに投入し、振動ミルを用いて粉碎し、固形分の割合が5割のスラリーを得た。該スラリーを1平方インチ断面当たり約400個の流路を有する0.2Lのコーゼライト質ハニカム状モノリス担体に付着させた後、圧縮空気でハニカム中の余剰スラリーを吹き飛ばし、乾燥の後、500℃で焼成した。さらに、このハニカム状モノリス触媒を、酢酸Ba水溶液に含浸した後、乾燥し、500℃で焼成することにより、Baを0.28mol/L担持した。この第2モノリス触媒のコート量は220g/Lであった。

【0086】次いで、実施例1と同様に、粉末A:粉末B:粉末C:ペーマイトアルミナ粉末=7:1.8:3:0.2(重量比)の割合で混合し、これと同重量の硝酸酸性水を加えて、磁性ボールミルポットに投入し、振動ミルを用いて粉碎し、固形分の割合が5割のスラリーを得た。ここでは、該スラリーを1平方インチ断面当たり約400個の流路を有する0.3Lのコーゼライト質ハニカム状モノリス担体に付着させた後、圧縮空気でハニカムセル中の余剰スラリーを吹き飛ばし、乾燥の後、500℃で焼成して第3モノリス触媒を得た。\*

#### 触媒粉の細孔径分布測定

装 置 : 島津製作所(マイクロメリテックス)製 アサップ2010型

測定方法 : 1～100nmの細孔分布・・・N<sub>2</sub>ガス吸着による定容法

細孔分布データ解析: BJH法、データ解析には吸着側データを用いた。

サンプル前処理法 : 300℃で約5hの脱気処理(10μmHg以下)

特に、実施例1、4及び5で得られた第1モノリス触媒の第3コート層の細孔分布結果を図1に示す。 ※【0096】

#### 触媒耐久試験例

実エンジン排気ガスによる触媒劣化処理

触媒入口排気ガス温度: 700℃

\*この触媒のコート量は215g/Lであった。

#### 【0087】実施例17

実施例4で用いたケニヤアイト粉末とチタニア粉末をそれぞれ酸化マグネシウムと酸化ジルコニウム粉末に置き換えた以外は同様に、タンデム型触媒システム(17A)を得た。

#### 【0088】実施例18

実施例4で用いたケニヤアイト粉末とチタニア粉末の混合物を酸化セリウムに置き換えた以外は同様に、タンデム型触媒システム(18A)を得た。

#### 【0089】実施例19

実施例1の第1モノリス触媒の調製に際して、Cu-βゼオライトを2層コートハニカム体に付着させて3層コート触媒を得た後、酢酸ランタン水溶液に含浸させ、乾燥、焼成の工程を経て触媒ハニカム1Lあたり約7gの酸化ランタンを含む第1モノリス触媒を得た。その他は同様に、タンデム型触媒システム(19A)を得た。

#### 【0090】実施例20

実施例19の酢酸ランタン水溶液を酢酸バリウム水溶液にかえた以外は同様に、タンデム型触媒システム(20A)を得た。本第1モノリス触媒の酸化バリウムの含有量は、触媒ハニカム1Lあたり約8gであった。

【0091】実施例1の触媒〔1〕と上記第2、第3モノリス触媒を直列に並べて、タンデム触媒システム(16A)を得た。

#### 【0092】比較例1

触媒〔A〕のみを触媒コンバータに装着した単一触媒システム(1B)を得た。

#### 【0093】比較例2

実施例1において、触媒〔1〕を第1コート層の形成のみとした以外は同様に、タンデム型触媒システム(2B)を得た。

#### 【0094】試験例

上記実施例1～20及び比較例1～2で得られた排気ガス浄化用触媒の細孔径分布と触媒性能を以下に示す方法により検討した。

#### 【0095】

耐久処理時間 : 50時間  
 エンジン : 日産自動車(株)製 V型6気筒3Lエンジン  
 平均空燃比 : 約14.6  
 燃料 : 無鉛レギュラーガソリン

## 【0097】評価条件

触媒活性評価は、排気量2000cc(日産自動車(株)製 直列6気筒DOHC)のエンジン(無鉛レギュラーガソリン)の排気系に各触媒を装着し、A/F=14.6(ストイキ状態)で30秒間、その後A/F=22(リーン雰囲気)で30秒間の運転を1サイクル行

\* (ストイキ状態)の場合の平均転化率とA/F=22

(リーン雰囲気)の場合の平均転化率とを平均してトータル転化率とした。この評価を初期及び耐久後に各々行ない、触媒活性評価値を以下の式により決定した。但し前段の触媒入口温度を370℃とした。

【0098】

【数1】

$$\text{NOx転化率(\%)} = \frac{(\text{触媒層入口NOx濃度}) - (\text{触媒層出口NOx濃度})}{(\text{触媒層入口NOx濃度})} \times 100$$

(HC、COも同様)

【0099】トータル転化率として得られた触媒活性評価結果を表2に示す。比較例に較べて実施例は、触媒活

※た。

性が高く、後述する本発明の効果を確認することができ※

【0100】

【表1】

	初期トータル転換率(%)			耐久後トータル転換率(%)		
	HC	CO	NO <sub>x</sub>	HC	CO	NO <sub>x</sub>
実施例1	97.6	98.3	86.4	95.5	98.1	76.6
実施例2	96.9	98.5	85.4	95.0	98.3	75.9
実施例3	97.6	98.8	85.3	95.4	98.8	76.0
実施例4	97.5	98.2	84.0	95.5	98.0	75.4
実施例5	97.4	98.1	84.9	95.5	97.9	75.9
実施例6	97.0	98.4	86.5	95.0	98.0	76.9
実施例7	97.7	98.3	86.5	95.5	98.0	76.6
実施例8	97.9	98.5	86.7	95.8	98.3	76.5
実施例9	97.4	98.6	86.4	95.4	98.2	76.1
実施例10	97.0	98.3	86.5	95.0	98.0	76.4
実施例11	97.2	98.6	86.1	95.1	98.2	76.0
実施例12	97.7	98.7	86.0	95.6	98.4	76.4
実施例13	97.9	98.8	86.3	95.9	98.4	76.7
実施例14	97.7	98.7	86.4	95.6	98.3	76.7
実施例15	97.5	98.6	86.2	95.1	98.5	76.1
実施例16	97.5	98.8	86.6	95.7	98.8	76.9
実施例17	97.3	98.0	84.4	95.7	97.9	75.7
実施例18	97.1	98.1	84.2	95.5	97.6	75.4
実施例19	97.0	98.0	84.2	95.5	97.5	75.1
実施例20	96.9	97.9	84.3	95.8	98.2	75.0
比較例1	97.0	98.1	82.3	95.1	97.5	60.0
比較例2	98.5	98.8	79.4	96.3	97.7	58.0

【0101】特に、耐久試験を行った後の、NO<sub>x</sub>浄化率の差は明らかであり、本発明になる排気ガス浄化触媒

によれば、長時間使用した後も高いNO<sub>x</sub>浄化率を維持できることが分かる。

【0102】

【発明の効果】請求項1～11記載の排気ガス浄化用触媒は、従来の触媒では十分な活性を示さなかったリーン雰囲気下におけるNO<sub>x</sub>浄化性能を向上させ、かつ三元触媒としての機能を十分に発現することができ、更に熱耐久後においても優れたNO<sub>x</sub>浄化性能を示すことができる。

【0103】請求項12記載の排気ガス浄化用触媒は、\*10

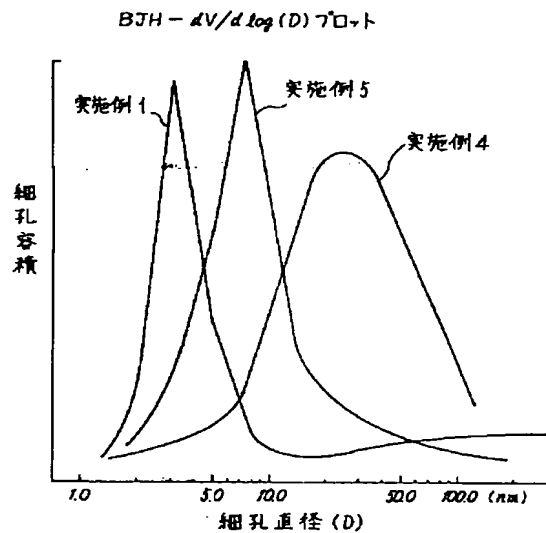
\*上記効果に加えて更に、コンパクトなものとすることができる。

【0104】請求項13記載の排気ガス浄化触媒の使用方法によれば、空燃比が11以上で運転される内燃機関からの排気ガスを極めて効率良く浄化できるので、経済性（燃費）に優れ、環境への悪影響が少ない自動車を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】排気ガス浄化用触媒の第1モノリス触媒中の第3コート層の細孔分布の例を示す線図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B01J 27/185

29/46

29/70

29/76

29/78

37/02

F01N 3/28

識別記号

ZAB

301

ZAB

301

FI

B01J 29/46

29/70

29/76

29/78

37/02

F01N 3/28

B01D 53/36

A

A

ZABA

A

301L

ZAB

301B

301J

102B

104A

(72)発明者 上久保 真紀

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産

自動車株式会社内